ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 3 OCTOBRE 1949.

PRÉSIDENCE DE M. LOUIS BLARINGHEM.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

THÉORIE DES ENSEMBLES. — *Récurrence et antirécurrence.*
Note de M. **Arnaud Denjoy**.

J'ai résumé précédemment (*Comptes rendus*, t. 224, 1947, p. 612) une théorie des nombres entiers. Je l'ai ensuite exposée en la précisant, dans des conférences données à divers auditoires. Je la fonde sur une analyse de la notion d'ensemble fini. Celle-ci me conduit à l'idée de nombre ordinal, puis à celle de nombre cardinal. J'ai recours aux concepts d'ordination, de similitude ordinale, d'élément initial, d'élément final d'un ensemble ordonné.

Je voudrais expliquer pourquoi toute évocation expresse ou implicite d'un principe de récurrence me paraît devoir être écartée quand on introduit logiquement la notion de l'ensemble (N) des entiers naturels.

La définition récurrente de (N) semble tenir essentiellement dans les caractères suivants :

1° (N) est *ordonné*, en sorte que, n et p étant deux éléments quelconques de (N), ou bien n est *avant* p, ou bien n est *après* p;

2° (N) renferme un *élément privilégié*, antérieur à tous les autres éléments de (N) et appelé *un*.

3° Si, par un mode de révélation quelconque, on a connu un élément n de (N), une opération effectuée suivant une règle (R) *indépendante de* n, permet de déduire de n un nouvel élément, dénommé $(n+1)$ et *conséquent de* n *dans* (N). Cette dernière expression signifie que : d'une part n est antérieur à $(n+1)$ dans (N), d'autre part aucun élément de (N) n'est à la fois ultérieur à n et antérieur à $(n+1)$.

4° Le même élément n, pourvu qu'il soit différent de l'élément fondamental *un*, peut être tiré d'un autre élément, dénommé $(n-1)$, par l'opération (R); n est le conséquent de $(n-1)$ et $(n-1)$ est appelé le *précédent de* n dans (N).

On paraît admettre que le système de ces quatre conditions détermine (N),

on devrait dire plutôt : le type d'ordination de (N). Car celui-ci se présente comme un ensemble de noms (les nombres ordinaux) dont on peut désigner les objets composant n'importe quel ensemble ordonné semblablement à (N).

Mais, sauf la condition très vague et très extensible imposée à la règle (R) d'être indépendante de n, les caractères énoncés comme devant déterminer à une similitude près l'ensemble ordonnable (N) se réduisent aux suivants :

N possède un élément initial. Tout élément de (N) a un conséquent, et, sauf l'élément initial, un précédent.

Il est évident que ces hypothèses se vérifient avec bien des sortes d'ensembles linéaires E, ordonnés dans le sens des grandeurs numériques croissantes, et dissemblables de (N). En voici des exemples :

1° L'ensemble formé des deux suites $1+(n-1)/n$ ($n \geqq 1$) et $5/2+[r/(2+2|r|)]$, n étant un entier positif et r un entier quelconque.

2° P étant un ensemble fermé linéaire, a, b ses extrémités, $u_m(a_m, b_m)$ ($m \geqq 1$) ses intervalles contigus, $u_0(-\infty, a)$, $u'_0(b, +\infty)$ ses semi-contigus infinis, plaçons sur u_0 une suite de points $a_1, \ldots, a_n, \ldots$ d'abscisses croissantes avec n, et sur u_m un ensemble $a_{m,r}$ (sur u'_0 des points $a'_{0,r}$) dont les points progressent de gauche à droite quand r croît de $-\infty$ à $+\infty$; E réunit les a_n et les $a_{m,r}$.

Est-il possible de trouver un ensemble (M) présentant les caractères ordinaux exigés de (N), et où *le passage de* a_n à a_{n+1}, *celui de* $a_{m,r}$ *à* $a_{m,r+1}$, s'exprimeraient par *une règle* dont la formule serait *indépendante de l'élément* a_n, $a_{m,r}$ auquel on l'applique ? Nous pensons satisfaire à cette exigence dans l'ensemble suivant :

1° *Définition de l'ensemble parfait* P. Les deux substitutions fondamentales

$$\frac{1}{x'-1}=\frac{1}{x-1}+2 \quad \text{et} \quad \frac{1}{x''+1}=\frac{1}{x+1}-2$$

déterminent un groupe fuchsien G dont les substitutions s'écrivent, avec la notation des fractions continues :

$$\xi(x)=(1, 2n_1, -2, 2n_2, 2, 2n_3, -2, 2n_4, \ldots, u)$$
$$\text{si} \quad u=(2, 2n_{2m-1}, x-1) \quad \text{ou} \quad (-2, 2n_{2m}, x+1),$$

les n_i étant des entiers quelconques, mais (sauf n_1) toujours non nuls. Ces substitutions s'énumèrent aisément en une suite simple $\xi_m(x)$. L'ensemble $G(x)$ des transformés $\xi_m(x)$ a pour dérivé un ensemble parfait totalement discontigu P, indépendant de x. L'intervalle $i_0(-\infty, -2)$ est dans le semi-contigu infini gauche u_0 de P; $v_m=\xi_m(u_0)$ est un semi-contigu de P et contient $i_m=\xi_m(i_0)$.

2° *Disposition des points* a_n, $a_{m,r}$. Rappelons la définition des développements dou-

---

(1) Arnaud Denjoy, *Sur une fonction réelle de Minkowski* (*Jour. Math. pures et appl.*, XVII, fasc. 2, 1938, p. 111-113, 118-120, 130, 148).

blement infinis (¹) (D) et de leurs valeurs :

$$(D) \equiv (\ldots, \alpha_n, \ldots) = x = \lim_{n+\infty} \rho_n, \quad \rho_n = (\ldots, \alpha_{n-r}, \ldots, \alpha_n) = \frac{p_n}{q_n},$$

$$p_n = \alpha_n p_{n-1} + p_{n-2}, \quad q_n = \alpha_n q_{n-1} + q_{n-2},$$

ρ_{-1} et ρ_0 donnés ($-\infty < n < \infty$).

Choisissons $\alpha_{2r} = 1$, $\alpha_{2r-1} = 0$ sauf $\alpha_1 = 1$; et $\rho_{-1} = (1/0)$, $\rho_0 = (-3/1)$. Donc

$$(D) \equiv (\ldots, 0, 1, 0, 1, 0, 1, 1, 1, 0, 1, 0, 1, 0, \ldots) = 2.$$

(D) est *simple, régulier, symétrique* par rapport à son chiffre central $\alpha_1 = 1$.

Posons $a_r = a_{0,r} = \rho_{2r}$; $\rho_2 = (0, \ldots, 0, 1, \ldots, 0, 1, 1)$ et $\rho_{2r} = (\ldots, 0, 1, \ldots, 0, 1)$ si $r \neq 1$; si $r = -r' \leqq 0$, $a_r = [(-3 - r')/1]$. Si $r > 0$, $a_r = -2 - 1/(r+1)$. On passe de a_r à a_{r+1}, soit de ρ_{2r} à ρ_{2r+2}, en ajoutant deux quotients à la droite de ρ_{2r}; et de ρ_{2r} à ρ_{2r-2} en retranchant deux quotients à la droite de ρ_{2r}. Ce sont là des *règles uniformes*.

Les a_r sont sur i_0. Soit $a_{m,r} = \xi_m(a_r)$. La suite $a_{m,r}$ est sur i_m et croît avec r comme a_r. Soit (M) réunissant les a_n pour $n \geqq 1$ et les $a_{m,r}$ pour $m \geqq 1$, r quelconque. (M) a un *élément initial* $a_1 = \rho_2 = \xi_0(\rho_2)$. Tout élément de (M), soit $\xi_m(a_r) = \xi_m(\rho_{2r})$ a un *conséquent* $\xi_m(\rho_{2r+2})$ et, *sauf* a_1, il a un *précédent* $\xi_m(\rho_{2r-2})$. D'ailleurs (M) est dénombrable et une loi d'énumération de (M) est facile à donner. Atteindre directement, en aveugle, un élément déterminé de (M), c'est-à-dire un couple (m, r), est une hypothèse équivalente à celle de rencontrer pareillement un élément n de (N). Or une *règle unique, indépendante de* α, c'est-à-dire du couple (m, r), donne le conséquent α' de α dans (N) et, si α n'est pas $a_1 = \rho_2$, cette même règle donne α comme le conséquent d'un autre élément α'' de (M).

Pour éliminer les ensembles analogues à (M) et achever de caractériser (N), il faudrait ajouter cette condition que les éléments de (N) ordinalement compris entre 1 et un élément quelconque de (N) forment un ensemble fini. Il n'y a donc pas lieu d'être surpris que les propriétés des ensembles finis puissent servir de base à la définition de (N) et à la notion de récurrence, la réciproque étant inexacte,

L'ANTIRÉCURRENCE. — I. Dans un univers U, une classe (C) d'éléments est définie *par récurrence* de la façon suivante :

1° (C) contient un *élément fondamental* α.

2° A *tout ensemble* η *d'éléments de* (C) et particulièrement à l'ensemble η identique à α, une *règle opératoire* (A) fait correspondre *un nouvel élément* de (C), cet élément $a(\eta)$ étant logiquement ultérieur à tous ceux de η et réalisant en un sens leur *synthèse*.

Exemples. — 1° U_1 est l'univers des nombres mesurant les grandeurs physiques; (C_1) est la classe des nombres entiers positifs. L'élément fondamental α_1 de (C_1) est le nombre 1; la règle (A_1) est celle de l'addition d'une unité à l'élément final d'un ensemble η formé d'entiers déjà construits, ordonnés entre eux selon leur rang de formation.

2° U_2 est l'univers des permutations bien ordonnées P de la suite normale (N) des entiers positifs; (C_2) est la classe des permutations *spéciales* (²); α_2 est la *permutation-unité*, la suite (N) non permutée; l'opération (A_2) est *l'addition simplement infinie des permu-*

(²) *Comptes rendus*, 217, 1943, p. 121.

tations. $P = \Sigma P_k$ se définit ainsi, les P_k étant donnés : nous mettons tout entier positif n sous sa première forme spéciale

$$n = f_1(k|j) = \frac{(k+j)(k+j-1)}{2} + j \qquad (k \text{ entier} \geq 1,\ j \text{ entier} \geq 0,\ k+j \geq 2).$$

L'ordination des n selon P est l'ordination alphabétique des couples (k, j), les k étant ordonnés par grandeurs croissantes et subsidiairement les j (≥ 1) par P_k. Enfin, $f_1(k|0) \prec f_1(k|j)$ $(k \geq 2, j \geq 1)$.

II. Voici les conditions de la *définition antirécurrente* d'une classe (C') dans un univers U'.

1° (C') contient un *élément fondamental* β;

2° Tout élément b de (C') possède un *caractère* (γ) *de nature statique* : ou bien *b est identique à* β, ou bien b se prête à une *opération* (Δ) dont le résultat est un *ensemble* $e(b)$. [(Δ) est une *analyse* de b décomposant cet élément en éléments plus (ou non moins) simples.]

3° (caractère *antirécurrent* de la définition) *Tout élément* b_1 *de* $e(b)$ *est lui-même dans* (C');

En conséquence l'opération (Δ) est applicable à tout élément b_1 de $e(b)$ et donne (si $b_1 \neq \beta$) un ensemble $e(b_1)$ composé d'éléments b_2 eux-mêmes identiques à β ou opérables par (Δ), etc.

Exemples. — 1° $U'_1 = U_1$; $(C'_1) = (C_1)$; $\beta_1 = \alpha_1 = 1$; (Δ_1) est la décomposition d'un entier n différent de 1 en la somme de 1 et d'un autre élément $n_1 = e(n) = n - 1$, auquel 1 est ajouté; le caractère antirécurrent de la définition de (C'_1) est que n_1 est soit 1, soit opérable par (Δ_1). Ici encore il faut supposer que l'ensemble des éléments n_1, $n_2 = e(n_1)$, ..., provenant d'un premier n quelconque est fini.

2° U'_2 est l'univers des *permutations quelconques* de (N); (C'_2) est l'ensemble des *permutations clivées*; l'élément fondamental de (C'_2) est la *permutation-unité*; le *caractère statique* (γ'_2) d'une permutation de P de (C'_2) est d'être *décomposable* (opération Δ_2) *en une somme de permutations* P_{k_1}. Le *caractère antirécurrent* de la définition de (C'_2) est que *chaque permutation* P_{k_1} est *soit la permutation-unité, soit une somme de permutations* P_{k_1, k_2}, *dont chacune est soit la permutation-unité, soit une somme de permutations* P_{k_1,k_2,k_3}, etc.

On a la classe des permutations spéciales en supposant P bien ordonnée ou toute chaîne P_{k_1}, P_{k_1,k_2}, P_{k_1,k_2,k_3}, ..., s'arrêtant d'elle-même.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur les champs créés par le proton et par le neutron.* Note de M. **Louis de Broglie**.

Dans des Notes récentes [1] nous avons proposé une conception nouvelle de l'interaction entre les particules élémentaires et les champs photoniques et mésoniques. Nous allons essayer de montrer comment on peut tenter d'utiliser

---

[1] *Comptes rendus*, **229**, 1949, p. 157, 269 et 401.

ces conceptions pour faire progresser la théorie des champs nucléaires. Naturellement les considérations qui suivent ne constituent que des indications sur la voie à suivre éventuellement et n'ont nullement la prétention d'être des résultats définitifs.

e désignant la charge électrique positive ($4,8.10^{-10}$ u. e. s.), le potentiel électrostatique du proton doit, selon nos conceptions, être de la forme

$$(1) \qquad V_{el} = e\frac{e^{-\gamma r} - e^{-k_0 r}}{r},$$

la constante γ, proportionnelle à la masse propre du photon, étant nulle ou extraordinairement petite. On peut admettre que le potentiel de l'électron doit s'obtenir en changeant e en $-e$ dans (1). Si l'on admet cette hypothèse, elle conduit à prévoir que la constante k_0 correspond à une longueur $1/k_0$ de l'ordre du rayon de l'électron (10^{-13} cm environ), donc à une masse de l'ordre de celle des mésons du rayonnement cosmique.

Mais le proton doit avoir aussi un champ nucléaire que nous supposerons dériver du potentiel suivant

$$(2) \qquad V_{nucl} = g\frac{e^{-k_0 r} - e^{-K_0 r}}{r}.$$

Nous admettons que la constante k_0 a la même valeur dans (2) que dans (1) et nous sommes amenés à penser que la constante K_0 est beaucoup plus grande que celle des mésons cosmiques.

Comme dans notre théorie, il y a une sorte de fusion entre les champs photoniques et mésoniques, il semble logique d'attribuer au proton le potentiel global

$$(3) \qquad V_P = V_{el} + V_{nucl} = \frac{e\,e^{-\gamma r} + (g-e)\,e^{-k_0 r} - g\,e^{-K_0 r}}{r}.$$

Pour le neutron, nous adopterons l'expression qui dérive de la précédente quand on annule la charge électrique e et nous poserons

$$(4) \qquad V_N = g\frac{e^{-k_0 r} - e^{-K_0 r}}{r}.$$

L'énergie d'interaction entre deux neutrons situés à la distance R l'un de l'autre est égale d'après notre théorie à

$$(5) \qquad V_{NN}(R) = \int g\frac{e^{-k_0 r} - e^{-K_0 r}}{r}\left(g\frac{K_0^2}{4\pi}\frac{e^{-K_0\rho}}{\rho} - g\frac{k_0^2}{4\pi}\frac{e^{-k_0\rho}}{\rho}\right)d\tau,$$

où r et ρ sont les distances de l'élément $d\tau$ à l'un et à l'autre des neutrons. Un calcul simple donne

$$(6) \qquad V_{NN}(R) = g^2\frac{K_0^2 + k_0^2}{K_0^2 - k_0^2}\,\frac{e^{-k_0 R} - e^{-K_0 R}}{R} - \frac{g^2}{2}(K_0\,e^{-K_0 R} + k_0\,e^{-k_0 R}).$$

L'interaction entre proton et neutron est donnée de même par l'une des deux

expressions équivalentes

$$(7)\qquad V_{PN}(R)=\int\frac{e\,e^{-\gamma r}+(g-e)\,e^{-k_0 r}-g\,e^{-K_0 r}}{r}\left(g\frac{K_0^2}{4\pi}\frac{e^{-K_0\rho}}{\rho}-g\frac{k_0^2}{4\pi}\frac{e^{-k_0\rho}}{\rho}\right)d\tau$$
$$=\int g\frac{e^{-k_0 r}-e^{-K_0 r}}{r}\left(g\frac{K_0^2}{4\pi}\frac{e^{-K_0\rho}}{\rho}-(g-e)\frac{k_0^2}{4\pi}\frac{e^{-k_0\rho}}{\rho}\right)d\tau$$

et l'on trouve $(\gamma\simeq 0)$

$$(8)\qquad V_{PN}(R)=V_{NN}(R)-eg\frac{k_0^2}{K_0^2+k_0^2}\,\frac{e^{-k_0 R}-e^{-K_0 R}}{R}+\frac{eg}{2}k_0 e^{-k_0 R}.$$

On voit que, les termes en $e^{-\gamma r}/r$ ayant disparu, il n'y a pas d'interaction électrostatique entre proton et neutron. Ce fait est physiquement évident, mais, en raison du mélange établi par notre théorie entre les actions photoniques et mésoniques, il fallait ici le vérifier.

Par des calculs analogues, on obtient encore

$$(9)\qquad V_{PP}(R)=V_{NN}(R)+e^2\left[\frac{e^{-\gamma R}-e^{-k_0 R}}{R}-\frac{k_0}{2}e^{-k_0 R}\right]$$
$$-2eg\frac{k_0^2}{K_0^2-k_0^2}\,\frac{e^{-k_0 R}-e^{-K_0 R}}{R}+gek_0 e^{-k_0 R}$$

comme expression de l'énergie d'interaction entre deux protons à la distance R. Le second terme du second membre correspond à l'énergie électrostatique. On voit que, même abstraction faite de ce terme, les énergies V_{NN}, V_{NP} et V_{PP} diffèrent. Il y aurait lieu d'examiner si ces différences sont compatibles avec les résultats expérimentaux sur l'indépendance des énergies de liaison nucléaire par rapport à la charge électrique des nucléons.

Calculons maintenant les énergies propres du proton et du neutron par les formules

$$(10)\qquad M_N c^2=\frac{1}{2}\lim_{R\to 0}V_{NN}(R),\qquad M_P c^2=\frac{1}{2}\lim_{R\to 0}V_{PP}(R).$$

On trouve

$$(11)\qquad M_N c^2=\frac{g^2}{4}\,\frac{(K_0-k_0)^2}{K_0+k_0},\qquad M_P c^2=M_N c^2+\frac{e^2}{4}k_0+\frac{eg}{2}k_0\frac{K_0-k_0}{K_0+k_0}.$$

Le facteur $(e^2/4)k_0$ est, avec nos hypothèses, égal à m_0c^2, m_0 étant la masse propre de l'électron. Ceci nous fournit pour la masse propre du méson k_0 la valeur $4\times 137\,m_0$, soit $548\,m_0$. Or d'après l'expérience on a

$$(12)\qquad M_N c^2-M_P c^2\simeq 2{,}6\,m_0c^2=2{,}6\frac{e^2}{4}k_0,\qquad M_N c^2\simeq 1840\,m_0c^2=1840\frac{e^2}{4}k_0.$$

La première équation donne (puisque $k_0\ll K_0$) la valeur de g

$$(13)\qquad g=-1{,}8e.$$

qui paraît très acceptable. La deuxième équation (12) donne alors pour la masse propre du méson K_0 la valeur très élevée $[548/(1{,}8)^2]\,1840\,m_0=169\,M_P$.

Nous nous bornons à donner sous toutes réserves ces valeurs numériques en rappelant qu'il s'agit ici de calculs assez grossiers susceptibles seulement de donner une esquisse de l'application possible de nos conceptions nouvelles à la théorie du champ nucléaire.

M. **Harlow Shapley** adresse à l'Académie un fascicule intitulé : *One hundred and third annual Report of the Director of the astronomical Observatory of Harvard College for the year ending september* 30, 1948.

M. **Selman Waksman** fait hommage d'une série de fascicules relatifs à ses travaux de microbiologie.

DÉSIGNATIONS.

L'Académie procède par la voie du scrutin à la désignation d'un candidat au poste d'Assistant vacant à l'*Institut océanographique de Nhatrang*.

M. **Igor Marche-Marchad**, ayant obtenu la majorité absolue des suffrages, sera présenté à M. le Ministre de la France d'Outre-Mer.

Par la majorité absolue des suffrages, M. **Pierre Jolibois** est réélu Membre du Conseil de perfectionnement de l'École Polytechnique.

M. **Gaston Julia** est désigné pour représenter l'Académie au millième meeting qui sera tenu à New Haven, le 4 novembre 1949, par la *Connecticut Academy of Arts and Sciences*, pour commémorer le cent-cinquantième anniversaire de sa fondation.

CORRESPONDANCE.

M. le **Secrétaire perpétuel** signale parmi les pièces imprimées de la Correspondance :

1° *Endogenous endocrinotherapy including the causal cure of cancer*, by Jules Samuels. *Seventh Circular.*

2° Seventh Pacific Science Congress : *Final Report*, in New Zealand science review.

3° Instituto geofisico de los Andes Colombianos : Serie C, Geologia, julio-agosto 1949, *Boletin* n° 1.

4° The Institute of electrical Engineers of Japan : *Electrotechnical Papers*, vol. I, n° 1.

5° *Publications of the Astronomical Society of Japan*, vol. I, n°s 1-2.

6° Instituto de pesquisas tecnólogicas. Sao Paulo : *Legislação metrológica.*

— *Regulamentação referente às Medições Medicas e Instrumentos de Medir Comerciais.*

7° Istituto Veneto di Scienze, Lettere ed Arti. Celebrazione centenaria del 1848-49 : *La capitolazione di Venezia del 22 marzo 1848*, a cura di Roberto Cessi.

8° L. S. Berg. *Découverte du Kamtchatka et expédition de Béring*, 1725-1742 (en langue russe).

9° Eugène Nicanorovitch Pavlovski. *Manuel de parasitologie humaine*. Tome II (en langue russe).

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Nouvelles généralisations de l'intégrale de Stieltjes.* Note de M. **Paul Lévy**, présentée par M. Arnaud Denjoy.

1. Soient $x(t)$ et $y(t)$ deux fonctions continues. L'intégrale *classique* de Stieltjes-Young

$$I = \int_{t_0}^{T} y(t)\, dx(t) \tag{1}$$

est par définition la limite de la somme

$$s_n = \sum_{1}^{n} \frac{y(t_{\nu-1}) + y(t_\nu)}{2} [x(t_\nu) - x(t_{\nu-1})], \tag{2}$$

sous les conditions

$$t_0 < t_1 < t_2 < \ldots < t_n = T, \tag{3}$$

$$m = \max_\nu (t_\nu - t_{\nu-1}) \to 0, \tag{4}$$

t_ν étant une abréviation pour $t_{n,\nu}$. Si $t_1, \ldots, t_{n-1}$ sont remplacés par les coordonnées d'un point choisi au hasard dans le volume (3), s_n devient une variable aléatoire S_n, et, même si les conditions (3) et (4) ne suffisent pas pour que s_n ait une limite, S_n peut avoir une limite (en mesure, ou en moyenne quadratique, ou presque sûrement), que j'ai appelée dans des travaux antérieurs l'*intégrale stochastique*. L'intérêt de cette notion étant de généraliser la définition classique, je voudrais faire remarquer qu'on la généralise plus encore en n'exigeant que l'existence de la limite, ou même celle d'une limite généralisée, de la valeur probable $\mu_n = E\{S_n\}$ (pour n infini). Cela revient à dire qu'on peut négliger les *oscillations stochastiques* de S_n, c'est-à-dire celles de $S_n - \mu_n$. Comme μ_n est la moyenne de s_n dans le volume (3), on a ainsi, pour l'*intégrale de Stieltjes généralisée*, une définition indépendante du Calcul des probabilités [1].

---

[1] Dans l'application de ces notions à l'intégration ordinaire de fonctions non bornées, il ne semble pas exclu qu'une définition stochastique, impliquant au moins que S_n diffère en mesure infiniment peu d'une fonction de n ayant une limite généralisée, s'applique dans certains cas où notre nouvelle définition ne s'applique pas.

On peut aussi choisir au hasard entre t_0 et T (ou entre t_0 et $t_0+\varepsilon$) un seul nombre aléatoire τ, et prendre pour $t_1, t_2, \ldots, t_{n-1}$ tous les nombres $\equiv \tau$ (mod ε) et compris entre t_0 et T. Dans ces nouvelles conditions, S_n a une valeur probable $\varphi(\varepsilon)$ dont on cherchera la limite ou la limite généralisée (pour $\varepsilon \to 0$). Cette définition est d'ailleurs liée à la précédente. La limite de μ_n, si elle existe, est pour $\varphi(\varepsilon)$ au moins une limite généralisée.

2. Les notions précédentes peuvent s'étendre à l'intégrale double

$$J = \iint_{\mathcal{R}} z\,dx\,dy, \tag{5}$$

où x, y, z sont des fonctions continues de u et v, et où $\mathcal{R}$ est une aire du plan des uv. On divisera par exemple $\mathcal{R}$, par des parallèles aux axes, en aires élémentaires ρ_ν, à chacune desquelles correspondra, sur la surface Ω lieu du point x, y, z, une portion ω_ν. Si ρ_ν est un rectangle ou un trapèze curviligne de sommets a, b, c, d, on prendra pour approximation de ω_ν la portion ω'_ν limitée au quadrilatère ABCD du paraboloïde hyperbolique contenant les côtés de ce quadrilatère (A, B, C, D étant les points de Ω qui correspondent à a, b, c, d; on ne changerait rien en remplaçant ω'_ν par n'importe quelle autre surface limitée au même quadrilatère et divisant le tétraèdre ABCD en deux volumes équivalents). Si ρ_ν est un triangle curviligne, on sera conduit de même à prendre pour ω'_ν l'aire d'un triangle. Ω est ainsi remplacé par une surface Ω' réunion des ω'_ν, et l'intégrale à définir J est remplacée par une intégrale auxiliaire J' qui est à J ce qu'au n° 1 la somme s_n était à I. Il n'y a alors aucune difficulté à définir, en opérant comme au n° 1, l'*intégrale stochastique double* et l'*intégrale double de Stieltjes généralisée*, analogue à ce qu'était au n° 1 la limite, généralisée ou non, de μ_n.

La définition de I comme limite, généralisée ou non, de $\varphi(\varepsilon)$, peut aussi s'étendre, et même de deux manières différentes, au cas des intégrales doubles. On peut en effet considérer, pour diviser l'aire $\mathcal{R}$ en régions ρ_n, soit un réseau carré (ou rectangulaire), soit un réseau de triangles équilatéraux, les longueurs des côtés étant connues, et un des sommets coïncidant avec un point choisi au hasard dans $\mathcal{R}$.

D'autres variantes de ces définitions s'obtiennent en faisant tourner l'axe des u, dans le plan des uv, d'un angle θ, et en remplaçant les quantités dont on a à chercher la limite par leurs moyennes (par rapport à θ). Il se peut qu'on augmente ainsi le champ d'application de ces définitions; on leur donne en tout cas évidemment un caractère d'isotropie qui peut être utile.

Nous nous proposons de développer, pour un autre Recueil, certaines applications de ces notions, et notamment d'étudier le cas des fonctions vérifiant des conditions de Lipschitz-Hölder. Signalons seulement ici qu'elles s'appliquent aisément au cas où x, y, z sont trois déterminations indépendantes de la fonction $X(u, v)$ du mouvement brownien à deux paramètres. Il est alors

presque sûr que l'intégrale (5), qui n'existe pas au sens classique, a un sens comme intégrale stochastique double ou comme intégrale double de Stieltjes généralisée. Cela généralise un théorème sur le mouvement brownien plan que nous avons établi en 1939 [2].

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la mécanique ondulatoire du corps solide rigide.* Note de Mme **André Goudot**, présentée par M. Louis de Broglie.

1. Nous reprenons la définition donnée par Mlle Viard [1] du corps solide rigide en mécanique ondulatoire : Un système de corpuscules est dit former un corps solide rigide lorsque par rapport à un système de référence lié au système, les coordonnées relatives des différents corpuscules du système sont des constantes. Nous nous proposons, en particulier, d'étudier le cas du corps solide rigide ayant un point fixe, qui présente une importance particulière dans certains problèmes chimiques ou biologiques où une molécule (ou un groupe de molécules) adsorbée peut, au moins en première approximation, être considérée comme un solide rigide ayant un point fixe.

2. Désignons par des majuscules, les coordonnées et généralement toutes les quantités relatives au repère fondamental, et par des minuscules les mêmes grandeurs prises par rapport au repère lié au corps solide. Le trièdre en mouvement quantique étant ici holonome, les résultats du calcul vectoriel gauche se simplifient; si de plus l'on tient compte du fait que le système considéré forme un solide rigide ($x_i =$ const.), on a, en employant les notations de Mlle Viard, pour la force vive absolue du système

$$2\,\mathrm{T}_a = \sum_{\mathrm{S}} m_s \mathop{\mathrm{S}}_{u\nu} (x_s \omega^u_{di} + y_s \omega^u_{dj} + z_s \omega^u_{dk})(\omega^u_{gi} x_s + \omega^u_{gj} y_s + \omega^u_{gk} z_s).$$

Si l'on prend comme paramètres fixant la position du système, les angles d'Euler du repère en mouvement quantique par rapport au repère fondamental ψ, θ, φ, les ω_d et ω_g s'expriment, après un calcul assez long, au moyen des trois angles d'Euler et de leurs dérivées opératorielles ; on a

$$\begin{aligned}
\omega^1_{d1} &= -\cos\varphi\psi'\sin\varphi\cos\theta + \sin\varphi\cos\theta\psi'\cos\varphi,\\
\omega^2_{d2} &= \sin\varphi\psi'\cos\theta\cos\varphi - \cos\varphi\cos\theta\psi'\sin\varphi,\\
\omega^3_{d3} &= 0,\\
\omega^2_{d1} &= -\omega^1_{d2} = -\varphi' + \cos\varphi\psi'\cos\varphi\cos\theta + \sin\varphi\cos\theta\psi'\sin\varphi,\\
\omega^1_{d3} &= -\omega^3_{d1} = -\sin\varphi\theta' - \cos\varphi\psi'\sin\theta,\\
\omega^3_{d2} &= -\omega^2_{d3} = \cos\varphi\theta' - \sin\varphi\psi'\sin\theta.
\end{aligned}$$

---

(2) P. Lévy, *Le mouvement brownien plan* (*Amer. Journ. of Math.*, 62, 1940, p. 487-550). *Voir* aussi *Processus stochastiques et mouvement brownien*, Paris, 1948.

(1) *Thèse de Doctorat*, Paris, 1947.

Les ω_g se déduisent immédiatement de ces formules si l'on tient compte de la relation $\omega'^{j}_{di} = -\omega'^{i}_{dj}$ (conséquence de l'orthonormalité des axes).

La force vive du corps solide rigide se présente alors comme une fonction des ψ, θ, φ et de leurs dérivées.

3. Dans le problème de Lagrange classique (corps solide mobile autour d'un point fixe, soumis seulement à l'action de la pesanteur et présentant une symétrie de révolution), on a les trois intégrales premières suivantes ([2]) : 1° intégrale des forces vives; 2° composante du moment cinétique absolu suivant l'axe OZ du repère fixe; 3° composante sur l'axe mobile Oz de la rotation instantanée. Dans le problème de Lagrange en Mécanique ondulatoire le système étant conservatif, l'intégrale première d'énergie se maintient; si, d'autre part, l'on se reporte à deux théorèmes établis par M. R. Faure ([3]) sur la conservation en Mécanique ondulatoire des intégrales premières du premier et du second ordre du problème classique correspondant, les intégrales premières 2° et 3° nous fournissent encore deux intégrales premières du problème quantique.

Le problème de Poinsot se présente exactement de la même façon, les intégrales premières d'énergie et de longueur du moment cinétique se maintenant et étant simultanément utilisables et l'expression du carré du moment cinétique étant fournie par

$$\sigma^2 = \varpi_0^2 + i\hbar \operatorname{cotg}\psi\,\varpi_0 + \frac{1}{\sin^2\theta}(\varpi_\varphi^2 - 2\cos\theta\,\varpi_\varphi\varpi_\psi + \varpi_\psi^2),$$

opérateur dont Sommerfeld a déterminé les fonctions propres et les valeurs propres.

4. Les dérivées secondes des vecteurs de base d'un trièdre quantique (holonome ou non) en mouvement de rotation par rapport au repère fondamental, s'expriment au moyen de leurs composantes sur le repère quantique par

$$\vec{e}_i'' = \sum_{jk} (\omega'^{j}_{di} + \omega^{k}_{di} + \omega_{dk})\,\vec{e}_j.$$

La connaissance des $\vec{e}_i''$ permet de mettre l'énergie d'accélération absolue S_a d'un corps solide rigide en mouvement autour d'un point fixe, sous une forme donnant immédiatement S_a à partir des expressions établies ci-dessus pour les ω_d et ω_g.

On obtient en effet pour le double de l'énergie d'accélération

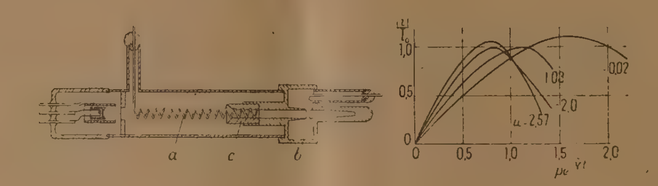
$$2S_a = \sum_{\substack{i=1\ldots n\\ jk\nu\alpha\beta=1,2,3}} (x_{\alpha i}\omega'^{j}_{d\alpha}\omega'^{j}_{g\beta}x_{\beta i} + x_{\alpha i}\omega^{k}_{d\alpha}\omega^{j}_{dk}\omega'^{j}_{g\beta}x_{\beta i} + x_{\alpha i}\omega'^{j}_{d\alpha}\omega^{\nu}_{g\beta}\omega^{j}_{g\nu}x_{\beta i} + x_{\alpha i}\omega^{k}_{d\alpha}\omega^{j}_{dk}\omega^{\nu}_{g\beta}\omega_{gi}x_{\beta i}).$$

([2]) *Voir*, par exemple, G. Bouligand, *Précis de Mécanique rationnelle*.

([3]) *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 797-798.

ÉLECTRONIQUE. — *Groupement électronique dans un tube à modulation de vitesse au moyen d'un organe* à ondes progressives. Note (*) de MM. **Robert Warnecke**, **Werner Kleen**, **Oskar Dœhler** et **Harry Huber**, présentée par M. Camille Gutton.

Le rendement des amplificateurs à propagation d'onde du type Kompfner-Pierce est d'un ordre de grandeur égal au rapport de la partie réelle à la partie imaginaire de la constante de propagation de l'onde amplifiée; c'est-à-dire que seule l'énergie correspondant à un petit excédent de la vitesse des électrons par rapport à celle de l'onde progressive peut être convertie en énergie électromagnétique H. F. On peut obtenir une meilleure efficacité d'échange d'énergie en constituant un système (*fig.* 1), dans lequel le faisceau électronique, modulé



dans sa densité et sa vitesse par l'intermédiaire d'une onde appliquée à l'entrée d'un système à retard : *a.* est injecté dans un résonateur électromagnétique; *b.* dans le champ duquel les paquets d'électrons cèdent une grande partie de leur énergie cinétique ([1]). L'énergie H. F. transportée par l'onde progressive amplifiée à l'extrémité de sortie du système à retard est soit absorbée par un élément d'atténuation adapté; *c.* soit ajoutée par un système déphaseur (non représenté) à celle qui apparaît dans le résonateur. Ce dispositif peut alors être considéré comme un perfectionnement du tube à onde progressive ordinaire, ou bien du tube à modulation de vitesse à deux champs d'interaction.

Dans l'hypothèse du rassemblement cinématique et d'une perte nulle des électrons par captation directe des éléments à potentiel positif, on peut représenter la modulation de densité à la sortie du système à retard figuré par l'expression

$$\frac{i}{I_0}=p\left(\vec{A}+p^2\vec{B}e^{2\bar{\gamma}l}+p^4\vec{C}e^{4\bar{\gamma}l}+\ldots\right)e^{\Gamma l+j\omega t}+p^2\vec{D}\,e^{2(\Gamma l+j\omega t)}+p^3\vec{E}\,e^{3(\Gamma l+j\omega t)}+\ldots,$$

où

$$p=\frac{E_e}{2\frac{\omega}{v_0}V_0}\left(\frac{\omega}{v_0\gamma_0}\right)^2,\qquad v_0=\sqrt{\frac{2e}{m}V_0},$$

(*) Séance du 19 septembre 1949.

([1]) Ce principe et les moyens techniques de sa mise en œuvre ont été indiqués dans la demande de brevet français n° 533328 du 21 avril 1947.

i et I_0 étant respectivement les intensités du courant alternatif et du courant continu transportés par le faisceau électronique, E_e, l'intensité du champ électrique à l'entrée du système à retard, v_0, la vitesse continue des électrons, $\Gamma = \overline{\gamma} - j\overline{k}$, la constante de propagation de l'onde amplifiée, $\overline{\gamma}_0$, la valeur maximum de la partie réelle de celle-ci dans le même système à retard non muni d'atténuation, et ω, la pulsation de l'onde d'excitation.

En employant une méthode d'approximations successives ([2]), on trouve en se limitant aux premiers termes non linéaires

$$\frac{i}{I_0} = p\sqrt{\left\{\mathcal{R}e\left(\vec{A} + p^2\vec{B}\,e^{2\overline{\gamma}l}\right)\right\}^2 + \left\{\mathcal{I}_m\left(\vec{A} + p^2\vec{B}\,e^{2\overline{\gamma}l}\right)\right\}^2}\,e^{\Gamma l + j(\omega t + \varphi)}.$$

La figure 2 représentant $|i|/I_0$ pour différentes valeurs du facteur

$$u = \left(1 - \frac{v_0}{v_1}\right)\frac{\omega}{v_0\overline{\gamma}_0}$$

(v_1 étant la vitesse de propagation de l'onde en l'absence du faisceau électronique) montre que la profondeur de la modulation de densité utilisable dans le circuit de sortie du système figuré peut atteindre des valeurs de l'ordre de l'unité. La valeur maximum de cette profondeur de modulation ne dépend pratiquement ni de l'atténuation de la ligne à retard, ni du facteur u, ceux-ci n'intervenant que dans la puissance H. F. d'excitation nécessaire.

Le groupement électronique ainsi mis en évidence peut encore être amélioré par une disposition convenable ([3]) tirant parti de ce que le faisceau à la sortie du système à retard est modulé non seulement dans sa densité mais aussi dans sa vitesse. Avec les hypothèses précédentes, le calcul montre que le rapport $|i|/I_0$ peut alors atteindre des valeurs de l'ordre de 1,2 à 1,4.

Le principe exposé permet donc d'obtenir des facteurs de groupement et des rendements de conversion aussi élevés que dans les tubes à modulation de vitesse ([4]). Il possède l'avantage de ne pas nécessiter un organe accordé à l'entrée, ayant les propriétés d'un circuit oscillant, ce qui amène une simplification essentielle du réglage et évite la limite de bande passante qu'entraîne, dans les klystrons amplificateurs, la haute surtension dudit organe. En fait, dans l'amplificateur représenté, la bande passante est celle de la cavité de sortie, laquelle bande est *élargie* par la charge d'utilisation.

([2]) O. DOEHLER et W. KLEEN, *Ann. de Radioélect.*, 3, avril 1948, p. 124.

([3]) Demande de brevet français n° 575.343 du 12 juillet 1949.

([4]) P. GUÉNARD, R. WARNECKE et C. FAUVE, *Ann. de Radioélect.*, 3, octobre 1948, p. 302.

RADIOACTIVITÉ. — *Sur le rayonnement électronique du protactinium.* Note (*) de M. **Jean Teillac**, présentée par M. Frédéric Joliot.

Le rayonnement du protactinium est constitué principalement par des rayons α dont le parcours récemment mesuré par MM. Bachelet et G. Bouissières [1] a été trouvé, dans l'air, égal à $3^{cm},52$. Ces auteurs ont également émis l'hypothèse d'une structure fine qui a été confirmée par des expériences ultérieures [2], [3]. En plus de ce rayonnement α L. Meitner [4] lui attribue un rayonnement γ, déduit des raies de conversion obtenues dans un spectrographe du type semi-circulaire : 3 raies γ ont été observées respectivement de 95, 234 et 323 keV.

Nous avons examiné le rayonnement électronique au moyen de l'appareil Wilson à pression variable du laboratoire [5]. Le dispositif expérimental est le même que celui que nous avions employé pour l'ionium [6]. Les sources utilisées ont été préparées par M. Bouissières : une goutte d'une solution de fluorure était déposée sur une lame d'argent de $0^{mm},03$ d'épaisseur, puis évaporée. L'intensité de la source, d'environ $0^{\mu g},02$ curie, était telle qu'on obtenait environ 3 rayons α par détente. Nous nous sommes servis de deux sources, dont l'une a été obtenue à partir d'une solution purifiée en dérivés depuis un mois, et l'autre immédiatement après sa purification ; les résultats sont identiques.

Nous avons examiné 912 rayons α qui ont été attribués au Pa ; au cours de ces désintégrations 228 trajectoires d'électrons ont été observées. 10 de ces trajectoires ont un aspect rectiligne et sont peu ionisantes, correspondant vraisemblablement à une énergie supérieure à 100 keV. La figure 1 donne la répartition énergétique du reste des électrons ; en abscisse, nous avons porté le parcours réel de ceux-ci dans l'air à pression normale.

On remarque trois groupes d'électrons ayant une énergie d'environ 24-36 et 46 keV et dont les intensités sont respectivement de 12-7,5 et 3 électrons pour 100 désintégrations α. A ceux-ci s'ajoutent quelques électrons d'énergie plus grande mais dont le parcours est encore nettement mesurable et de l'ordre de 7^{cm} (soit environ 70 keV) dont l'intensité est approximativement de 2 % désintégrations. Nous interprétons ces raies comme étant dues à la conversion interne de rayonnements γ. Notamment, il est vraisemblable que le dernier

(*) Séance du 26 septembre 1949.

(1) *J. de Phys. et le Radium*, 7, 1946, p. 151.

(2) S. T. Tsien, M. Bachelet et G. Bouissières, *J. de Phys. et le Radium*, 7, 1946, p. 167.

(3) *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 171.

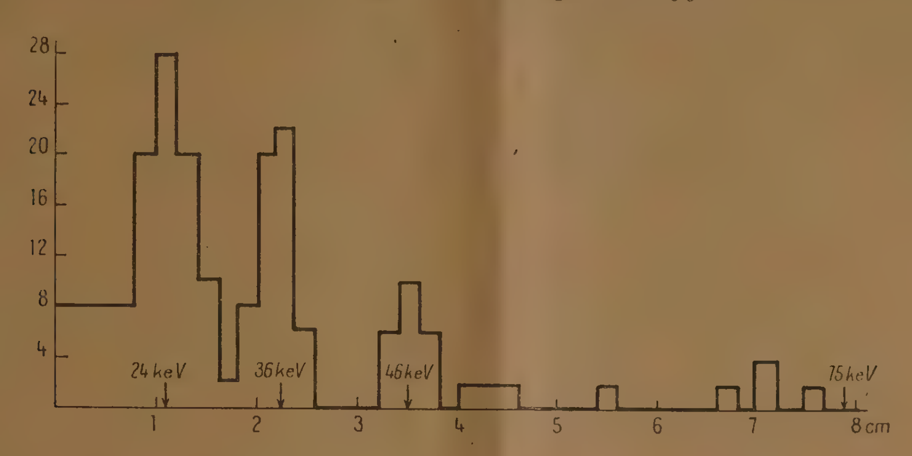
(4) *Zeits. F. Physik*, 50, 1928, p. 15.

(5) F. Joliot, *J. de Phys. et le Radium*, 5, 1934, p. 216.

(6) J. Teillac, *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 1227.

groupe d'électrons dont l'énergie est d'environ 70 keV correspond à la conversion interne dans la couche L_1 du rayonnement γ de 95 keV signalé par L. Meitner (4). (Pour $Z = 89$ le travail d'extraction de la couche L_1 est en effet de 19,85 keV.)

Remarquons, de plus, que la structure fine (3) est en accord avec ce résultat puisqu'il existe une raie intense α_4 dont l'énergie est à 99 keV de α_1.



Aucun rayonnement γ actuellement connu ne correspond aux autres groupes. L'hypothèse de rayons γ convertis dans la couche K correspondant à ces groupes paraît exclue, les électrons de conversion dans la couche L_1 n'étant pas nettement visibles. De plus L. Meitner (4) ne signale aucune raie électronique entre 93,9 keV et 189,6 keV, région dans laquelle devrait apparaître les raies de conversion dans la couche L_1 de ces rayonnements hypothétiques. Remarquons que leur intensité serait supérieure ou tout au moins comparable à celle de la raie correspondant aux γ de 95 keV.

Il semble logique d'interpréter ces raies comme étant dues à la conversion de rayons γ dans la couche L_1; leur énergie étant respectivement d'environ 44, 56 et 66 keV.

Les résultats relatifs à la structure fine obtenus par S. Rosenblum et E. Cotton (3) donnent si l'on s'en tient aux groupes principaux :

Raies.	Énergie (keV).	ΔE (keV).
α_0	5 131	0
α_3	5 069	62
α_4	5 032	99

On peut rapprocher le rayonnement de 66 keV de la différence $\alpha_0 - \alpha_3$. D'autre part, il est possible que le rayonnement que nous supposons avoir une énergie de 44 keV soit celui d'une transition $\alpha_4 - \alpha_3$ si l'on tient compte de la précision relative de nos expériences et du fait que α_0 n'est déterminée, par la structure fine, qu'à 5 keV près.

SPECTROCHIMIE. — *Étude de la répartition des éléments entre les phases d'un alliage. Influence de la cémentite sur les intensités relatives des raies du fer.* Note (*) de M. **Henri Triché**, présentée par M. Paul Pascal.

En attaquant la surface polie d'un alliage, on fait apparaître en relief une phase que l'on analyse par voie spectrographique en utilisant comme source une étincelle de Tesla. Poursuivant l'application de cette méthode à divers problèmes métallographiques, j'ai indiqué deux causes d'erreur : l'hétérogénéité des solutions solides et la reprécipitation d'un métal noble sur la phase non attaquée ([1]). Tandis que l'étude de la répartition des impuretés entre les deux phases α, β d'un laiton ordinaire ne présente pas de difficultés autres que celles déjà signalées, celle de la répartition des éléments spéciaux dans une fonte blanche ([2]) fait apparaître une nouvelle cause perturbatrice. Le constituant en relief est la cémentite; le spectre du fer de la surface attaquée, déplacée pendant la pose, présente un renforcement intense de la plupart des raies d'arc lorsqu'on le compare à celui de la surface polie. Quelques expériences ont été faites pour préciser la cause de cette anomalie.

1° Le spectre de l'étincelle entre une électrode de graphite et une électrode de fer pur est simplement la superposition des spectres du carbone et du fer. L'étincelle est formée de deux zones brillantes reliées par une partie moins intense; l'une n'émet que les raies du fer, l'autre les raies du carbone et les bandes du cyanogène; la zone médiane émet faiblement les mêmes raies et bandes que la zone proche du carbone. L'arrachement et l'émission du fer sont donc indépendants du carbone.

2° Si l'on recouvre une tôle de fer de noir de fumée, le spectre du fer n'est que faiblement modifié. Les particules de carbone entraînées dans l'étincelle ne sont pas mélangées aux atomes de fer; l'étincelle est parsemée de points brillants où se produit l'émission du carbone, en outre l'arrachement du fer ne dépend pas du carbone qui le recouvre.

3° Les fontes grises se comportent comme les fontes blanches, principalement lorsqu'elles renferment du graphite de recuit. Le mode de liaison entre le fer et le carbone ne joue donc pas un rôle direct dans la modification des intensités relatives. La cémentite donne le même spectre que la ferrite et le graphite provenant de sa décomposition. On peut donc supposer que les particules de cémentite arrachées par l'étincelle sont décomposées en fer et en carbone à l'état divisé; il y a donc interaction entre la source et l'alliage, puis émission proprement dite.

(*) Séance du 11 juillet 1949.

([1]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 52-54.

([2]) Fontes nos 24, 25, 27, 28, étudiées par Ballay et Chavy. Les fontes blanches spéciales. Centre d'information du nickel.

4° On fait éclater l'étincelle en un même point de la fonte blanche attaquée. L'aspect de la décharge change progressivement, elle devient moins lumineuse; la modification du spectre s'atténue à mesure que l'étincelle jaillit et que la cémentite est éliminée.

D'autre part la décomposition thermique de la cémentite explique une observation de Garton ([3]) sur les aciers : la plus forte émission du carbone se produit dans les cinq premières secondes du passage de l'étincelle condensée. On peut supposer que l'étincelle produit un échauffement superficiel qui décompose la cémentite, d'où arrachement plus facile du fer et du carbone divisés et par suite appauvrissement de la surface en cémentite, constituant le plus riche en carbone.

En résumé l'étude de la répartition des éléments dans un alliage peut être rendue difficile par suite d'une interaction de la source sur un constituant. Pour les alliages fer-carbone le renforcement de la plupart des raies d'arc du fer est en relation avec une action thermique de la source sur la cémentite. Ce phénomène contribue en partie à la *fatigue* de l'étincelle.

Un mémoire paraîtra au XII[e] Congrès du Groupement pour l'avancement des méthodes spectrographiques.

CHIMIE THÉORIQUE. — *Sur les transitions électroniques de l'acénaphtylène, du fluoranthène et du dinaphtylène.* Note (*) de M. **Camille Sándorfy**, présentée par M. Louis de Broglie.

Nous avons évalué les diagrammes moléculaires orbitaux de ces trois corps contenant chacun un noyau à cinq chaînons ([1]).

En observant la répartition des charges dans les différentes orbitales moléculaires, on s'aperçoit que pour chacun des trois corps, il y a des orbitales où toute une partie des molécules (même dans le dinaphtylène) est entièrement dépourvue d'électrons π et aussi parmi les orbitales appartenant à des états excités.

Or, si l'on réussit à trouver une raie spectrale dont la longueur d'onde correspond à une transition entre deux tels états, ceci permettrait la localisation de cette transition dans le naphtalène auquel appartiennent lesdits sommets. Une transition dont l'état initial serait tel permettrait une semi-localisation.

Les tableaux I, II et III montrent la répartition des charges dans les orbitales occupées, pour le benzène, le naphtalène ([2]) et pour le fluoranthène. Le manque

([3]) *Spectrochimica Acta*, 3, n° 1, p. 68.

(*) Séance du 26 septembre 1949.

([1]) *Comptes rendus*, 227, 1948, p. 198.

([2]) C.-A. Coulson et H.-C. Longuet-Higgins, *Rev. Scient.*, 85, 1947, p. 929.

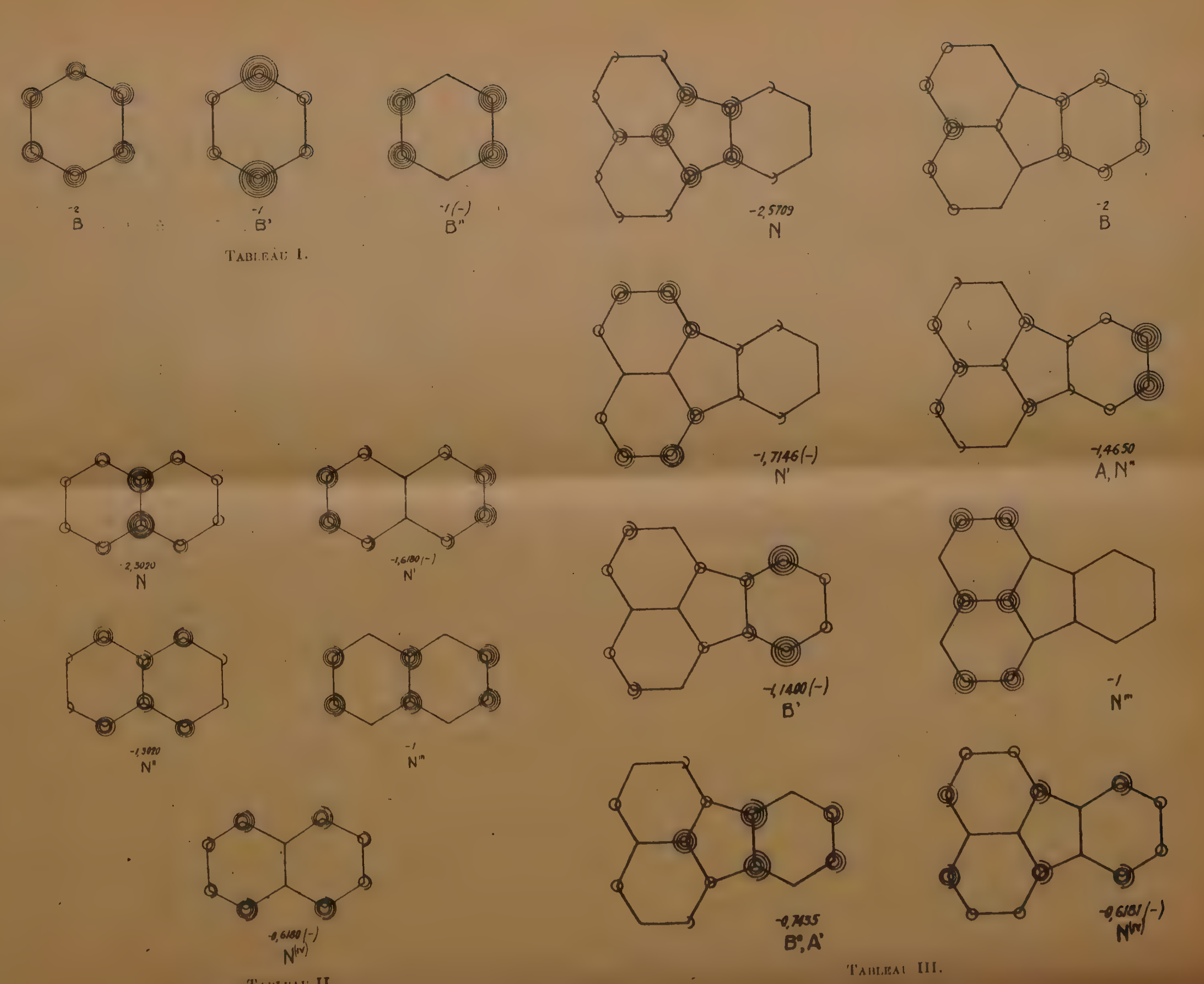


TABLEAU I.

TABLEAU II.

TABLEAU III.

de place ne nous permet pas de reproduire ici les diagrammes des deux autres corps

$$\bigcirc = 0{,}10\,e, \quad \text{☾} = 0{,}05\,e.$$

On trouve assez facilement les orbitales analogues. Sous chacun des diagrammes, on trouve en unités β (l'intégrale de résonance) les énergies de l'orbitale. Le symbole (—) signifie que la fonction d'onde est antisymétrique par rapport à l'axe de symétrie de la molécule.

Les orbitales analogues sont marquées par les mêmes lettres.

Il est curieux de découvrir les orbitales « benzéniques » et « naphtaléniques » parmi les orbitales des autres corps plus compliqués. On retrouve par exemple N″ chez tous les trois et B chez le fluoranthène qui seul contient un noyau benzénique.

Ceci n'est nullement prévisible. Il n'y a pas de symétrie, par exemple, qui expliquerait pourquoi la répartition des électrons dans le noyau benzénique du fluoranthène reste désaffectée par la présence du reste de cette molécule (dans l'une des orbitales).

Ce qui nous paraît le plus important dans ce qui vient d'être dit, c'est le fait que dans certaines orbitales moléculaires les *sous-molécules* gardent leur indépendance, et ainsi il y a une possibilité de retrouver la même bande d'absorption dans le spectre de la molécule que dans l'une de ses *sous-molécules*. De tels spectres sont largement connus dans la spectroscopie ([3]).

Il est facile de voir que, par exemple, des transitions qui consistent en un transfert d'un électron de l'orbitale la plus haute appartenant à l'état de base à l'orbitale + 1 (où la répartition des charges est la même que pour — 1) est liée à un très fort changement de moment dipolaire, et l'on peut prévoir par conséquent que les bandes d'absorption correspondantes seront très intenses et les molécules posséderont des moments dipolaires excessivement élevés à ces états excités.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Structure et chromatographie. Rôle du facteur stérique dans la séparation des amines et de leurs dérivés.* Note (*) de MM. **Gustave Vavon** et **Guy Medynski**, présentée par M. Marcel Delépine.

De précédentes recherches faites par l'un de nous et B. Gastambide ([1]) ont montré l'importance du facteur stérique dans la chromatographie des alcools, des cétones et de leurs oximes : l'*isomère dont la fonction est la plus encombrée s'élue le premier*.

([3]) E. Hertel et M. Schinzel, *Z. phys. Chem.*, B, 48, 1941, p. 289.

(*) Séance du 4 juillet 1949.

([1]) G. Vavon et B. Gastambide, *Comptes rendus*, 226, 1948, p. 1201; 228, 1949, p. 1236.

La présente Note résume les résultats obtenus sur alumine avec des amines isomères : bornyl (I), néobornylamines (II), menthyl (III), néomenthylamines (IV) et sur les dérivés formylés et acétylés de ce dernier couple.

L'alumine employée est l'alumine technique Prolabo, calcinée à 540° et lavée à l'alcool; elle se classe entre les forces (I) et (II) selon Brockmann [2].

Bornylamine-néobornylamine. — La bornylamine est préparée par réduction au sodium de l'oxime du camphre naturel; elle est purifiée, ainsi que les autres amines, par cristallisation dans l'eau de son chlorhydrate [α] + 29° [3]. La néobornylamine est obtenue par hydrogénation au platine de l'imine du camphre, chlorhydrate [α] — 55°.

H NH² (I) NH² H (II) NH² H (III) H NH² (IV)

Pour la chromatographie, le chlorhydrate est traité par la soude et l'amine extraite à l'éther de pétrole; après passage à travers la colonne, le mélange d'amines élué est précipité à l'état de chlorhydrate par l'acide chlorhydrique gazeux.

L'expérience a porté sur 4^g de chacun des chlorhydrates, éther de pétrole 800$^{cm^3}$, alumine 320^g (colonne 42 × 3,4^{cm}).

Fraction.	Solvant.	(cm³).	Chlorhydrate (g).	[α]	Bornylamine (%).
1	Éther de pétrole	800	0,55	—60,3	0
2	» »	2 400	0,90	—58,4	2
3	Benzène	250	1,24	—54,6	6
4	»	500	0,75	—32,6	31
5	»	1 200	0,96	+ 2,6	70
6	Éther	1 000	0,81	+18,4	88
7	»	2 500	0,94	+22,6	93
8	Méthanol	200	1,44	+28	99

On voit que la nébornylamine s'élue en tête, que la séparation est bonne et que la perte est assez faible (0^g,41 sur 8).

Menthylamine-néomenthylamine. — La menthylamine est préparée par hydrogénation au sodium de l'oxime de la *l*-menthone; chlorhydrate : [α] — 48°,20. La néomenthylamine est obtenue en passant par le dérivé formylé : action de la formiamide sur la menthone, chlorhydrate : [α] + 22°,50.

---

(2) Brockmann et Schödder, *Ber.*, 74, 1941, p. 73.

(3) Tous les pouvoirs rotatoires sont pris pour le jaune du mercure, $c = 0,05$ dans le chloroforme.

L'expérience a porté sur 5g de chacun des chlorhydrates, éther de pétrole 1 000cm³, alumine 320g (colonne 42 × 3cm,4)

Fraction.	Solvant.	(cm³).	Chlorhydrate (g).	[α]	Menthylamine (%).
1	Éther de pétrole......	1 500	1,11	+22,4	0,1
2	» »	1 500	0,83	+22,4	0,1
3	Benzène..............	250	1,90	− 0,2	32
4	»	500	1,01	−18	57
5	»	1 250	0,71	−26,3	69
6	Éther................	1 000	0,88	−28,3	72
7	»	2 000	1,56	−30,4	75
8	Éthanol..............	200	1,21	−36,8	84

La séparation est un peu moins bonne que dans le cas précédent.

Dérivés formylés des menthylamines. — Les dérivés sont préparés par action à 140° de l'acide formique sur les amines; dérivé de la menthylamine F 102° [α] — 88°,80; dérivé de la néomenthylamine F 118° [α] + 56°,30.

L'expérience a porté sur 5g de chacun des dérivés, éther de pétrole 2500cm³, alumine 400g (colonne 54 × 3cm,4).

Fraction.	Solvant.	(cm³).	Dérivé formylé (g).	[α].	Dérivé formylé de la menthylamine (%).
1	Benzène............	200	1,22	+52,1	3
2	»	250	1,13	+34	15
3	»	250	0,68	+ 0,3	39
4	»	500	0,76	−22,4	54
5	»	1 000	0,93	−34,1	62
6	Éther..............	1 250	1,12	−44	69
7	»	2 500	1,59	−45	70
8	Acétone............	1 000	1,30	−48	72
9	Éthanol............	500	0,30		

Nous ne ferons que mentionner les résultats obtenus avec les dérivés acétylés : le % du dérivé acétylé de la menthylamine passe par les valeurs suivantes : 21, 42, 46, 51, 58, 59, 61, 62 et 69 %.

En résumé, l'amine (ou ses dérivés) s'adsorbe par sa fonction — NH_2 *d'autant plus difficilement que le voisinage de celle-ci est plus encombré.*

Notons qu'il y a parallélisme entre les résultats de la chromatographie et les vitesses de réaction de ces amines avec certains réactifs [bromure de benzyle, oxalate dibenzylique pipéronal, etc. ([4])]; *ici c'est également le dérivé néo, le plus encombré, qui donne les vitesses les plus faibles.*

([4]) G. Vavon et I. Chilouet, *Comptes rendus*, 203, 1936, p. 1526; 204, 1937, p. 53.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Du rôle de l'acide nitreux dans la formation des dérivés nitrés des amines et des phénols en milieu nitrique étendu. Action de l'acide nitreux sur la tétraméthylbenzidine.* Note (*) de MM. **François-Michel Lang** et **Gabriel Aunis**, présentée par M. Paul Pascal.

L'acide nitreux jouant un rôle très important dans la formation des dérivés nitrés des amines et des phénols, en milieu nitrique étendu ([1]), nous avons été amenés à étudier le mécanisme des interactions de cet acide et de divers corps de ces familles.

La tétraméthylbenzidine, entre autres, se prête assez aisément à cette étude. D'après Kehrmann et ses collaborateurs ([2]), elle s'oxyde quantitativement en dérivé quinonique correspondant (sel imonium) sous l'action d'un léger excès d'acide nitreux en milieu chlorhydrique froid. A chaud, l'acide nitreux étant en quantité suffisante, ces auteurs ont obtenu le dérivé dinitré.

Nous avons cherché à déterminer le mécanisme des réactions successives conduisant à la formation du dérivé quinonique. Nous avons opéré en milieu nitrique étendu à 0,5 %; à cette concentration, l'acide nitrique ne joue qu'un rôle de salifiant pour l'amine et de libérateur de NO_2H des solutions de nitrite de sodium introduites; nous avons dosé la quantité de sel quinonique formé en fonction du temps par colorimétrie.

Nous avons fait les observations suivantes :

A. *Sur la limite de la réaction.* — 1° Quand on opère à l'abri de l'air, avec une quantité constante de tétraméthylbenzidine et une quantité variable d'acide nitreux, le maximum de coloration est atteint pour une molécule de tétraméthylbenzidine et deux molécules d'acide nitreux.

2° Quand on opère à l'abri de l'air, avec une quantité constante d'acide nitreux et une quantité variable de tétraméthylbenzidine, le maximum est atteint pour les mêmes proportions.

3° Quand on opère en présence d'air, avec un excès d'acide nitreux, les résultats ne sont pas modifiés.

4° Quand on opère en présence d'air, avec un excès de tétraméthylbenzidine, la coloration finale est la même que si l'on avait mis un excès d'acide nitreux.

Cette dernière remarque ferait penser à une formation de bioxyde d'azote, servant de catalyseur pour utiliser l'oxygène de l'air.

D'autre part, le dérivé quinonique se forme en oxydant une molécule de

(*) Séance du 8 octobre 1949.

([1]) R. J. Gillespie, *Quarterly Rev.*, **2**, 1948, p. 305; F.-M. Lang, *Thèse, Faculté des Sciences*, Paris, 6 janvier 1948; *Comptes rendus*, **227**, 1948, p. 1384; *Mémor. serv. Poudres*, 1949 (en impression), p. 373.

([2]) F. Kehrmann, G. Roy et M. Ramm, *Helv. Chim. Acta*, **5**, 1922, p. 153.

tétraméthylbenzidine avec un atome-gramme d'oxygène, qui peut être fourni par deux molécules d'acide nitreux suivant le schéma

$$2 NO_2H = 2 NO + H_2O + O.$$

Nous sommes conduits à admettre comme vraisemblable la réaction suivante (la tétraméthylbenzidine et le dérivé quinonique étant en milieu acide sous forme d'ions) :

$$\left[(CH_3)_2 = \overset{+}{N}H - C_6H_4 - \right]_2 + 2 NO_2H \rightarrow \left[(CH_3)_2 = \overset{+}{N} = C_6H_4 = \right]_2 + 2 NO + 2 H_2O.$$

B. *Sur la vitesse de la réaction.* — Quand on opère avec de l'acide nitreux en quantité suffisante ou en excès, la réaction, suivie au colorimètre, a l'allure d'une réaction du premier ordre. Elle vérifie l'équation $L[I/(I - x)] = Kt$, x étant le degré d'avancement de la réaction, t le temps; on trouve pour la constante K des valeurs assez voisines que l'on soit ou non à l'abri de l'air.

2° Quand on opère avec un excès de tétraméthylbenzidine les résultats sont différents suivant qu'on opère à l'abri de l'air ou à son contact :

A l'abri de l'air on trouve les mêmes résultats qu'avec un excès d'acide nitreux.

Au contact de l'air, prise isolément, chaque expérience pourrait faire croire à une réaction monomoléculaire mais la valeur de K varie *considérablement* suivant les concentrations ce qui fait penser à un phénomène plus complexe.

Nous constatons un parallélisme parfait avec les observations faites sur la limite de la réaction.

Voici les résultats obtenus pour la constante K.

		$K_{22°-24°C}$		$K_{0°C}$
Tétraméthylbenzidine.	Acide nitreux.	A l'abri de l'air.	Au contact de l'air.	Au contact de l'air.
N/4 000	N/1 000.......	0,41	0,44	0,117
N/2 000	N/1 000.......	0,48	0,45	0,112
N/1 000	N/1 000.......	0,60	0,24	0,062
N/1 000	N/2 000.......	0,40	0,06	0,016

La supposition la plus simple pour interpréter les résultats obtenus nous semble être la formation d'un complexe [réaction (A)] qui se décomposerait ensuite en donnant le dérivé quinonique; l'ordre de la réaction serait donné par la deuxième réaction, beaucoup plus lente que la première. Le complexe n'a pas été isolé, mais son existence paraît d'autant plus vraisemblable que Stig Veibel a été conduit à admettre la formation d'un complexe de même formule dans le cas de l'action de l'acide nitreux sur les phénols [3] :

(A) $\left[(CH_3)_2 = \overset{+}{N}H - C_6H_4 - \right]_2 + 2 NO_2H \rightarrow \left[(CH_3)_2 = \overset{+}{N}H - C_6H_4 - \right]_2, 2 NO_2H,$

(B) $\left[(CH_3)_2 = \overset{+}{N}H - C_6H_4 - \right]_2, 2 NO_2H \rightarrow \left[(CH_3)_2 = \overset{+}{N} = C_6H_4 = \right]_2 + 2 NO + 2 H_2O.$

(3) Stig Veibel, *Z. Phys. Chem.*, 10, 1930, p. 22.

Au contact de l'air dans le cas d'un excès de tétraméthylbenzidine, cette dernière peut être totalement oxydée en dérivé quinonique par réaction du bioxyde d'azote sur l'oxygène de l'air :

$$(C) \qquad 2NO + H_2O + \frac{1}{2}O_2 = 2NO_2H.$$

Nous espérons nous procurer un nouvel appareillage pour reprendre cette étude et la compléter en faisant des mesures plus précises; l'ensemble des résultats acquis nous a toutefois semblé assez important pour être publié.

CHIMIE ORGANIQUE. — *L'α-naphtylacétylène.*
Note (*) de M. **Daniel Bertin**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Bien que l'α-naphtylacétylène (I), soit un composé tête de série, sa préparation n'a été effectuée qu'une seule fois, à ma connaissance, il y a soixante ans [Leroy ([1])].

C≡CH (I) CH=CHBr (II)

On est surpris de constater que l'étude de ce composé n'ait pas reçu pendant ce long intervalle de temps le développement qui eût été naturel. Ce fait est probablement dû aux difficultés d'obtention et surtout de purification du corps par la technique de Leroy : action de PCl_5 sur l'α-naphtylméthylcétone, le dérivé chloré étant ensuite traité par la potasse alcoolique. Cette méthode a l'inconvénient de donner beaucoup d'éther-oxyde et peu d'acétylénique. D'autre part, le produit doit être isolé par son sel d'argent et régénéré par l'acide chlorhydrique, ce qui risque d'introduire comme impuretés des dérivés chlorés.

Ayant besoin d'α-naphtylacétylène pour une recherche en cours, j'ai repris l'étude de sa préparation pratique sur de nouvelles bases. La méthode suivie présente l'avantage de fournir, outre le produit final pur, un benzologue de l'ω-bromostyrolène, l'ω-bromovinyl-α-naphtalène (II), qui n'avait pas encore été décrit.

La substance de départ est l'α-chlorométhylnaphtalène ([2]). Elle se transforme facilement avec un rendement de 50 % en aldéhyde α-naphtoïque ($C_{11}H_8O$)

(*) Séance du 8 octobre 1949.

([1]) *Bull. Soc. Chim.*, (3), 6, 1891, p. 386; *Bull. Soc. Chim.*, (3), 7, 1892, p. 644; *Comptes rendus*, **113**, 1891, p. 1056.

([2]) *Organic Synthèse*, **24**, p. 30.

par la méthode de Sommelet (héxaméthylènetétramine en milieu acide acétique) ([3]). L'acide (naphtyl-1')-3 acrylique ($C_{13}H_{10}O_2$), F_{inst} 209°-210°, s'obtient directement par la condensation de Dœbner entre l'aldéhyde et l'acide malonique en présence d'un mélange de 5 parties de pyridine et d'une partie d'une solution aqueuse à 30 % de monométhylamine avec un rendement de 70 %; cet acide avait été déjà préparé par décarboxylation de l'acide α-naphtalmalonique ([4]). L'acide (naphtyl-1')-3 acrylique est bromé avec un rendement de 90 % par une solution à 10 % de brome dans le chloroforme en acide dibromo-2.3 (naphtyl-1')-3 propionique ($C_{13}H_{10}O_2Br_2$). F_{inst} 188°-189° ([4]), qui, traité à froid par une solution aqueuse de CO_3K_2 à 10 % [technique de Nef ([5])], conduit avec un rendement de 90 % au bromo-1 (naphtyl-1')-2 éthylène ($C_{12}H_9Br$) (II), $É_{4,5}$ 141°,5-142°, $d_{0°}$ 1,4424, $d_{20°}$ 1,4230, $n_{D20°}$ 1,6780 (Abbe), R. M. 61,763; par analogie avec le cas du benzologue inférieur, l'ω-bromostyrolène [Dufraisse ([6])], ce produit doit être considéré comme le mélange des deux isoméres *cis-trans*, avec large prépondérance de l'un deux : sa fusion finissante se situe entre 12 et 14°. Ce dérivé bromé, traité en lui appliquant l'élégante méthode de Wittig ([7]) (action du phényllithium puis décomposition par l'eau du lithien intermédiaire), donne avec un rendement de 90 % l'α-naphtylacétylène. Les constantes physiques de l'α-naphtylacétylène ainsi préparé sont les suivantes : É 92° sous 4^{mm} (à $0^{mm},5$ près), $d_{0°}$ 1,0660, $d_{20°}$ 1,0513, $n_{D20°}$ 1,6360 (Abbe), R. M. 51,896, point de fusion le plus élevé qui ait été observé pour le produit distillé 1°-2° (11).

Cet acétylénique peut être caractérisé, en outre, suivant la méthode préconisée par Johnson ([8]) à l'état de sel mercurique ($C_{24}H_{14}Hg$)

$$[(\alpha\, C_{10}H_7-C\equiv C)_2Hg]$$

qui, cristallisé dans le mélange : une partie d'alcool et une partie de benzène, présente un double point de fusion : 180-181° et 186-187°.

Enfin le dérivé cuivreux, jaune, traité suivant la technique de Moureu, Dufraisse, Johnson ([9]), par le cyanure de potassium, régénère l'acétylénique certainement exempt de dérivés halogénés à l'encontre de ce qui est à craindre

---

([3]) J. M. Badger, *Chem. Soc.*, 1941, p. 536.
([4]) H. Willstaedt et G. Scheiber, *Ber.*, 67, 1934, p. 470.
([5]) *An.*, 308, 1899, p. 267.
([6]) *An. de Chimie*, 17, 1922, p. 198.
([7]) G. Wittig et H. Witt, *Ber.*, 74, 1941, p. 1474.
([8]) *Am. Chem. Soc.*, 48, 1926, p. 469.
([9]) *An. de Chimie*, (10), 7, 1927, p. 34.

avec une technique du genre de celle de Leroy [10]. Le point de fusion finissante le plus élevé qui ait été observé avec les échantillons de cette origine a été de 2-3°, ce qui montre que le produit provenant directement du lithien et décrit ci-dessus doit être considéré comme sensiblement pur.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Préparation de céto-esters et de céto-acides mésodihydroanthracéniques par réaction de Blaise.* Note (*) de M. **Jean Rigaudy**, présentée par M. Charles Dufraisse.

Par suite de la grande sensibilité au chlorure d'aluminium des dérivés des acides mésodihydroanthracènedicarboxyliques : anhydride (I) et chlorures esters (II), l'application de la réaction de Friedel et Crafts dans cette série, pour préparer des corps à fonction cétonique, se trouvait très limitée. En effet, la décomposition partielle, ou même totale, de l'anhydride au cours de la réaction interdisait le passage direct aux céto-acides (IV), tout au moins pour les premiers termes. Les chlorures esters (II), par contre, permettaient en général d'atteindre les céto-esters correspondants (III), toutefois, comme je l'ai indiqué dans une précédente Note [1], la condensation ne se déroule d'une manière régulière qu'avec les dérivés aromatiques suffisamment réactifs. Dans le cas contraire, les rendements sont limités par une dégradation plus ou moins poussée du chlorure d'acide ; avec le benzène, il était même impossible d'obtenir le produit de réaction normal.

(I)

(II)

(III)

R = { — H (IV); — CH_3 (V); — C_2H_5 (VI) }

---

[10] Les données de Leroy sont : É$_{25}$ 143-144° et *d* 1,057. La pression de distillation étant indiquée comme approximative et la température n'étant pas spécifiée pour la densité, ces données sont trop imprécises pour permettre une comparaison.

(*) Séance du 8 octobre 1949.

[1] J. Rigaudy, *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 1327.

En l'occurence, les réactions de double décomposition avec les organo-métalliques paraissaient devoir être essayées et les rendements élevés signalés par Blaise et Kœhler dans l'action des organozinciques mixtes sur les chlorures esters adipique, pimélique et subérique ([2]) m'ont conduit, tout d'abord, à appliquer leur méthode aux chlorures esters (II).

A l'épreuve, j'ai constaté que le chlorure de phénylzinc réagit sur ces dérivés dès la température ordinaire; bien que la réaction soit moins immédiate que sur les chlorures esters aliphatiques, les rendements sont satisfaisants (55 à 75 %), surtout si l'on opère à l'abri de l'air. J'ai ainsi obtenu les deux nouveaux céto-esters suivants :

Phénylcéto-ester méthylique (V, $Ar = C_6H_5$), $C_{23}H_{18}O_3$, F_{inst} 128-129°.

Phénylcéto-ester éthylique (VI, $Ar = C_6H_5$), $C_{24}H_{20}O_3$, F_{inst} 122-123°.

De plus, j'ai vérifié avec le chlorure de *p*-totylzinc que la méthode aboutit aux mêmes produits (III, $Ar = C_6H_4—CH_3$) que celle de Friedel et Crafts ([1]).

Devant ces résultats encourageants, je n'ai pas manqué de tenter la condensation du chlorure de phénylzinc sur l'anhydride (I). Ce dernier composé est nettement moins réactif que les chlorures esters (II), aussi, à la température ordinaire, les rendements demeurent-ils insignifiants, mais si l'on chauffe jusqu'à la température d'ébullition du toluène, utilisé comme solvant, il se produit une réaction rapide et l'on recueille avec un rendement de 40 % le phénylcéto-acide (IV, $Ar = C_6H_5$), $C_{22}H_{16}O_3$, F_{inst} 199° (après désolvatation du produit cristallisé en benzène).

L'anhydride étant, lui-même, facilement accessible à partir de l'anthracène ([3]), ce rendement de 40 %, qu'il sera peut-être possible d'améliorer, est déjà suffisant pour permettre d'envisager l'étude des céto-acides (IV), points de départ d'une série de dérivés mixtes inconnus jusqu'à présent.

Dans ce cas particulier, la réaction de Blaise se révèle donc plus avantageuse et d'un emploi plus général que la réaction de Friedel et Crafts. En outre, la principale difficulté d'utilisation de la méthode, inhérente à la préparation un peu laborieuse du réactif, n'est qu'apparente. Cette préparation peut, en effet, s'effectuer rapidement si l'on dispose de solutions éthérées titrées d'organo-magnésien et de chlorure de zinc conservées à l'abri de l'humidité et dont on prélève au moment de l'emploi la quantité voulue.

CRISTALLOGRAPHIE. — *Analyse de Patterson du bromure de stéaryl-choline.* Note de M[lle] Cécile Stora, présentée par M. Paul Pascal.

Les cristaux de bromure de stéaryl-choline ne sont pas isomorphes de ceux de l'iodure. S'ils poussent aussi en larges feuillets losangiques, l'angle aigu de

---

([2]) E.-E. Blaise et A. Kœhler, *Bull. Soc. Chim.*, (4), 7, 1910, p. 215.

([3]) J. Mathieu, *Ann. Chim.*, (11), 20, 1945, p. 215.

leur face prédominante {001} est complémentaire de celui de l'iodure et l'ellipsoïde des indices est plus redressé sur le plan de la face (27° au lieu de 22°) (1).

Cependant, comme les périodicités de translation le long de la petite et de la grande arête de pousse du cristal du bromure correspondent respectivement à celles des rangées (110) et (010) de l'iodure, compte tenu de la diminution du rayon ionique de l'halogène, nous avons été amenée à choisir pour direction *a* du bromure la rangée la plus perpendiculaire à la grande arête. Les rayons X ont confirmé que, dans cette direction, la périodicité de translation était identique à celle de l'arête *a* de l'iodure. Les constantes linéaires en A° et angulaires de la nouvelle maille triclinique du bromure sont les suivantes :

a.	*b*.	*c*.	α.	β	γ.
5,77	7,2	31,8	92,8	101°,28′	90°,33′

Le remplacement de l'iode par le brome n'affecte donc pas la périodicité *a*, mais diminue *b* du double de la différence des rayons ioniques et, contrairement à notre attente, accroît le paramètre *c*. Les angles α et β sont notablement différents de ceux de l'iodure.

La simple comparaison des projections de Patterson *oyz* et *xoz* des deux substances permet d'élucider la structure grossière du bromure. En effet, la maille élémentaire ne renfermant que deux molécules et celles-ci ne se chevauchant pas, il apparaît, surmontant la masse devenue confuse des vecteurs entre les atomes légers, non seulement des maxima très intenses (A) correspondant à la projection des vecteurs entre les atomes lourds, mais aussi une série de maxima secondaires correspondant aux vecteurs joignant l'atome lourd à chacun des atomes légers, c'est-à-dire la projection de la molécule en vraie grandeur, l'atome lourd étant à l'origine (*figure*). Les deux projections *oyz* et *xoz* du bromure ayant même allure que celles de l'iodure (2), on est amené à proposer pour le bromure un type de structure identique à celui de l'iodure (3) et comprenant

A. Un *double damier d'électrovalences* brome-azote, parallèle au plan *xoy* de la face des cristaux. La distance brome-azote serait de 4,6 Å dans le plan du feuillet, mais paraîtrait notablement plus faible entre le brome d'un damier et l'halogène de l'autre damier (3,76 Å). Toutes les distances brome-brome sont inégales (7,22; 6,7; 6,55; 5,77; 5,05: 4,71 Å).

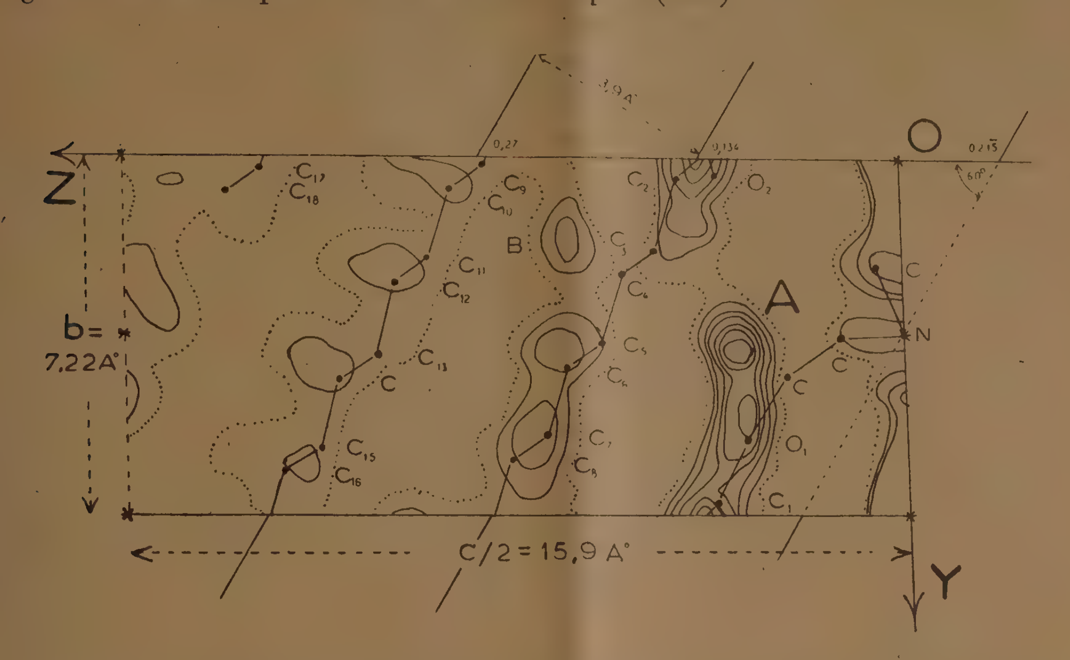
B. Une *couche moléculaire* tapissant chaque face externe du feuillet ionique et constituée par les restes de l'ester de la choline. Les chaînes grasses ont une

(1) C. Stora, *Comptes rendus*, **212**, 1941, p. 994, et **120**, 1945, p. 248.

(2) *Bull. Soc. Chim.* (sous presse).

(3) C. Stora, *Comptes rendus*, **228**, 1949, 324.

disposition analogue à celles de l'iodure, mais sont plus redressées sur le plan *xoy* avec lequel elles font un angle d'environ 28°, voisin de l'inclinaison du grand axe de l'ellipsoïde des indices sur le plan (001).



De même que pour l'iodure, la chaîne grasse s'appuie par son épaisseur sur un angle dièdre de 27° avec le plan *xoy*, parallèle à la direction de l'extinction, c'est-à-dire oblique d'environ 5° sur la diagonale AD du damier. La distance des chaînes grasses dans l'espace étant grossièrement égale au produit $AD . \sin 27° = 9{,}2\ \text{Å} . 0{,}454 = 4{,}17\ \text{Å}$, est assez voisine de celle usuellement adoptée pour l'épaisseur des chaînes hydrocarbonées et des valeurs fournies par les projections de Patterson. La distance entre les plans de deux dièdres issus de deux atomes consécutifs parallèlement à O*x*, est identique à celle de l'iodure (5 Å) puisque le paramètre *a* est identique pour les deux substances. Elle est proche de la valeur admise (4,9 Å) pour la largeur des chaînes grasses. Donc les longues chaînes se juxtaposent comme pour l'iodure par leur largeur le long de *a* et s'empilent par leur épaisseur le long de AD (petite arête de pousse).

On comprend ainsi assez bien que la substitution du brome à l'iode n'affecte pas le paramètre *a* correspondant à la juxtaposition latérale des chaînes grasses, mais plus facilement le paramètre *b* ou la direction (110) reliés à leur épaisseur. Le tassement du brome, de rayon ionique inférieur à celui de l'iode, provoquerait un léger pivotement de toute la molécule dans le plan du dièdre autour de l'atome d'azote, redressant la chaîne de l'acide gras sur le plan de la face du cristal et conduisant à un accroissement du paramètre *c*.

CRISTALLOGRAPHIE. — *La structure des borures d'uranium.* Note (*) de MM. **Félix Bertaut** et **Pierre Blum**, présentée par M. Charles Mauguin.

Deux borures d'uranium sont connus actuellement, UB_4 (1) et le borure récemment découvert UB_{12} (2), dont l'individualité a été caractérisée d'abord par son diagramme Debye-Scherrer et ensuite par analyse chimique.

UB_{12}. Le diagramme D-S de la poudre microcristalline de UB_{12} est compatible avec une maille cubique à faces centrées de paramètre $a = 7,473$ Å. A première vue les intensités sont principalement dictées par la multiplicité des plans (hkl) comme dans le cas d'un élément pur. La maille doit donc contenir quatre atomes de U. Les mesures de densité ont confirmé ce résultat : $d_{R\text{-}X} = 5,825$; $d_{mes} = 5,65$; $Z = 4UB_{12}$. La contribution des atomes de B à l'intensité des raies est, bien que faible, non négligeable et la comparaison de raies voisines et de même multiplicité est particulièrement sensible à la structure. L'étude des intensités, combinée avec le fait que le rayon de B dans ses combinaisons métalliques est de 0,86 Å à 0,89 Å permet d'éliminer un certain nombre d'hypothèses structurales et de présenter la structure décrite comme certaine.

Le groupe d'espace probable est $O_h^5 - Fm3m$ (holoédrique, ou un de ses sous-groupes). Les atomes de U occupent les positions $4a$), ceux de B les positions $48\,i$) à un paramètre x (3). Le choix $x = 1/6$ confère à la structure une symétrie élevée, fournit un rayon de B *normal* de 0,88 Å et s'accorde bien avec les intensités observées.

Les atomes de B sont disposés par paires suivant des axes binaires, normalement et symétriquement par rapport à la ligne de jonction de deux atomes de U, voisins proches. Dans tous les plans (111) les paires de B s'assemblent pour former des réseaux indéfinis d'hexagones. Chaque atome de B a cinq voisins B à B-B = 1,76 Å et deux voisins U à U-B = 2,79 Å. Le voisinage d'un atome de U est constitué de $2 \times 12 = 24$ atomes de B disposés suivant les sommets d'un cube-octaèdre régulier. (*Voir* figure.)

L'uranium, dans la combinaison UB_{12} s'apparente aux terres rares en ce sens que dans leurs borures en B_6 ($O_h^1 - Pm3m$) le nombre de coordination est le même ($n = 24$), le polyèdre de coordination est un cube-octaèdre régulier (4) et tout atome de B a encore cinq voisins B. Le rayon de 1,91 Å de

(*) Séance du 26 septembre 1949.

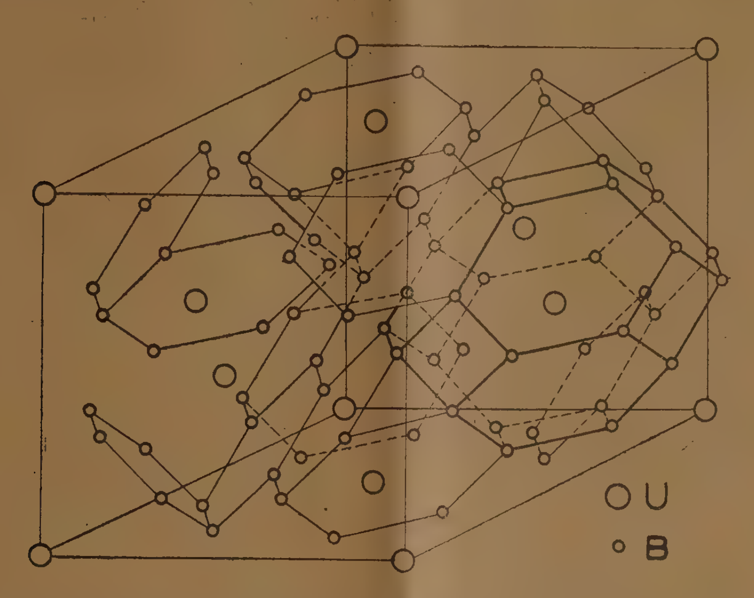
(1) L. Andrieux, *Thèse*, Paris, 1929.

(2) L. Andrieux et P. Blum, *Comptes rendus*, 229, 1949, p. 210.

(3) Un autre choix se ramenant au précédent est U en $4\,b$ et B en $48\,h$ (voir *Tabl. Intern. pour la détermination des structures*, I, 1935, p. 363).

(4) Le cube-octaèdre dans UB_{12} est constitué d'hexagones (111) et de carrés (100), celui de XB_6 se compose de triangles (111) et d'octogones (100) ; voir *Strukturber.*, II, 1928-1932, p. 37.

l'uranium, très grand par rapport à son rayon normal ($n=12$) de 1,51 Å est dû à la coordination élevée. La même *anomalie* se rencontre dans les borures en B_6 et en particulier dans ThB_6, où le rayon de Th est de 0,5 Å supérieur à son rayon normal.



UB_4. Des diagrammes de cristaux tournants ont permis de préciser la maille quadratique de UB_4 : $a=7,066$ Å; $c=3,97$ Å; $Z=4$. Les extinctions (h01 n'existe qu'avec h pair, 00l tous les ordres) sont caractéristiques du groupe D^5_{4h}—(P4/*mbm*) [5] pour lequel U semble avoir quelque prédilection [6]. L'étude des intensités permet de fixer avec certitude les positions des atomes de U en $4g$ avec $x=0,1875$. L'étude des positions des atomes de B est en cours.

GÉOLOGIE. — *Premiers résultats d'une reconnaissance géologique dans le bassin de l'Oyapock* (Guyane française). Note de M. **Edgar Aubert de La Rüe**, transmise par M. Charles Mauguin.

Les seuls travaux intéressant la bordure orientale de la Guyane sont ceux de Ch. Vélain [1], qui décrivit les roches récoltées en 1878 par le Dr Crevaux, les observations de Pedro de Moura [2], qui remonta en 1931 l'Oyapock jusqu'au

---

(5) D'autres groupes possibles sont D^2_4 — P42_1; D^3_{2d} — P$\bar{4}2_1m$.

(6) *Voir* structure de U_3Si_2 : Zachariasen, *Acta Cristallographica*, 1949, p. 94.

(1) *Notes géologiques sur la Haute-Guyane d'après les explorations du Dr Crevaux* (*Bull. Soc. Géol. Fr.*, 3e série, 9, p. 396, 28 mai 1881, p. 397-417).

(2) *Fisiografia e Geologia da Cüiana Brasilera* (*Vale do Oyapoque e regiào do Amapa*). *Instituto Geologico e mineralogico do Brasil*, Bol. 65, 100 p., Rio de Janeiro, 1934.

dégrad Galoupa et ceux très récents de B. Choubert ([3]), se limitant à l'estuaire de ce fleuve.

Les recherches que je viens d'accomplir en 1948-49, pour le compte de l'Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer, intéressent la partie française du bassin de l'Oyapock, de la limite de la zone des marées, au pied des sauts de Maripa, à la région des sources, dans les Tumuc Humac Orientales. Elles s'étendent également à la région traversée par le Camopi, puissant tributaire de gauche de l'Oyapock.

C'est au Précambrien que doivent être rapportées les diverses formations rencontrées, appartenant au moins à deux séries distinctes. La plus ancienne comprend principalement des paragneiss, des migmatites très développées et des granites d'anatexie, hétérogènes, à texture souvent porphyroïde et contenant de fréquentes enclaves amphiboliques. Cet ensemble, en général très fortement granitisé, représente le Précambrien inférieur et occupe la plus grande partie du territoire examiné. On le suit, en particulier, sur toute la longueur de l'Oyapock.

Le Précambrien supérieur, moins profondément métamorphique, comprend plus spécialement des schistes satinés, des quartzites et des amphibolites, ces dernières largement représentées et dérivant probablement en grande partie de laves basiques, encore identifiables dans certains cas (Vallée de l'Inipi). Le Camopi, sans tenir compte de ses détours, recoupe cette zone de façon à peu près continue sur une soixantaine de kilomètres, entre les rapides du Grand Continent à l'amont et le Saut Mauvais, non loin de son confluent avec l'Oyapock. Elle n'est interrompue, par des bandes granitiques de quelque importance, qu'entre les Sauts Camopi et Chien et en amont du Saut Tampac.

Des massifs de granodiorite, de diorite quartzique et de diorite franche, roches homogènes en général, parfois légèrement orientées, apparaissent en de nombreux points (Mont Alikéné, Saut Yanioué sur le Camopi, Saut Itoussanssein sur le Haut-Oyapock, etc.) parmi les deux séries idendifiées, où ils sont apparemment intrusifs. Sur le terrain, la distinction entre ces venues dioritiques et les granites d'anatexie, souvent chargés d'amphibole, est parfois malaisée. La présence d'une auréole de métamorphisme rend plus facile leur identification lorsqu'il s'agit d'amas intrusifs qui ont envahi les zones schisteuses du Précambrien supérieur, tel le massif dioritique du Mont Alikéné, au voisinage duquel les schistes sont localement chargés de cristaux de staurotide accompagnés de corindon rose (Crique Yvona).

Peu de roches filoniennes recoupent dans cette partie du bouclier guyano-brésilien les diverses formations précambriennes. Même les dykes de dolérite,

---

([3]) *Géologie et Pétrographie de la Guyane française* (*Office de la Recherche Scientifique Outre-Mer*, 1949, 120 p.).

si communs dans le Nord de la Guyane, sont très rares ici. Les pegmatites forment plus souvent des zones diffuses, en relation avec les phénomènes de migmatitisation, que des filons caractérisés.

Comme dans le reste de la Guyane, il semble bien que les filons de quartz aurifère, qui constituent la seule minéralisation notable rencontrée dans le bassin de l'Oyapock, soient également ici en étroite relation avec les intrusions dioritiques et plus particulièrement avec celles qui traversent les formations d'origine sédimentaire et volcanique attribuées au Précambrien supérieur. La presque totalité des placers actuellement productifs sont en effet situés à l'intérieur de la zone occupée par ceux-ci, où les alluvions exploitées ne paraissent avoir subi qu'un faible transport et contiennent presque toujours une certaine quantité de tourmaline noire fibro-compacte.

Toutes les roches de la région ont été affectées par des déformations orogéniques intenses. La direction et le pendage de leur schistosité ou de leur rubanement diffèrent considérablement, même entre des points rapprochés, et il n'est guère possible, à première vue, de mettre clairement en évidence certaines directions principales de plissements.

GÉOGRAPHIE PHYSIQUE. — *Action des écoulements liquides dans la géomorphologie du Sud-Oranais.* Note (*) de M. **André Cailleux**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

Dans le Sud-Oranais (Sahara et Hauts-plateaux), au pied de montagnes sillonnées de ravins souvent parallèles et équidistants (à Mecheria, pente des versants : 36 à 22°; du talweg : 15 à 13°), s'étendent sur 10 à 300^{km} de long et autant de large des plaines en pente douce (2 à 0°) dénuées de réseau hydrographique, simplement entaillées de loin en loin par les vallées encaissées des très grands oueds nés en haute montagne (Zousfana-Saoura, Guir, etc.). Tantôt ces plaines coïncident avec une surface structurale (hammada crétacée ou pliocène), tantôt (Sud de Colomb-Béchar) elles recoupent les strates antérieures érodées, se classant ainsi comme *pédiments*.

Les débouchés des ravins montagnards sont occupés par des cônes alluviaux de pente progressivement décroissante (Mecheria : 11 à 6°) qui confluent en aval en un vaste épandage détritique moins incliné (Mecheria : 5 à 1°) recouvrant tout ou partie de la plaine et dont l'épaisseur diminue d'amont en aval; finalement, on aboutit à un revêtement irrégulier de galets clairsemés. En même temps, la dimension des éléments passe de 2^{m} à 1 ou 2^{cm}. Blocs ou galets, issus d'une fragmentation intense, ont été ensuite émoussés; les plus superficiels ont été souvent soumis ultérieurement à l'éolisation ou à la vermiculation.

(*) Séance du 26 septembre 1949.

Que l'agent de leur transport ait été une nappe liquide [*sheet-flood* au sens de Mc Gee ([1])] et non une coulée boueuse en masse, est attesté par le profil en long concave et la diminution progressive de taille des blocs. Par ailleurs, les coulées boueuses sont connues seulement en climat froid ou sur pente forte (5 à 30° en général). Enfin, le pourcentage des blocs perpendiculaires à la pente dépasse 50 % (Mecheria : 60 %; Beni-Ounif : 65 %), comme dans les fleuves, alors que dans toutes les coulées boueuses étudiées, même en Afrique du Nord (Nord-Ouest de Beni-Ounif), il lui est nettement inférieur (5 à 35 %) ([2]).

En plein contraste avec l'écoulement linéaire des rivières de plaines tempérées ou équatoriales, l'écoulement en nappe qui a façonné les pédiments désertiques est certes favorisé par la brusquerie des pluies et la proximité éventuelle des montagnes ([3]), mais peut-être s'explique-t-il en partie par le cheminement initial différent des eaux de pluie; alors qu'en pays tempéré, sur les plateaux et les versants revêtus de leur dense couvert végétal naturel, tout s'infiltre, rien ne ruisselle, et l'alimentation du cours d'eau est concentrée dans les sources et les suintements latéraux ([4]), dans les plaines désertiques, au contraire, l'absence de végétation et, peut-être l'imperméabilisation superficielle par croûtes et vernis autorisent, après chaque grosse averse, le ruissellement en nappe sur toute la surface; puis l'eau s'évapore; et la rareté des vallées est peut-être liée à celle des sources.

Au Sahara, il est aisé de reconnaître si un épandage est présentement fonctionnel, ou non. S'il ne l'est pas, à sa surface les cailloux calcaires sont vermiculés et les siliceux sont recouverts d'un vernis foncé (Fe, Mn). Si au contraire il est fonctionnel, vermiculation et vernis ont été plus ou moins érodés par le frottement dans l'eau, les cailloux sont lisses et plus pâles; et la piste, au passage de l'épandage ou de l'oued, a nécessité des travaux de fixation (grillages, ancrages, etc.) inutiles dans le cas précédent.

La grande majorité des épandages sahariens s'avère ainsi non fonctionnelle. Qui plus est, comparés aux graviers actuels voisins, leurs éléments sont 3 à 10 fois plus grossiers, impliquant des débits instantanés plus forts, donc des pluies plus violentes; on rejoint ainsi la notion de phase pluviale, bien établie par ailleurs. Le profil en long des vallées monoclinales subséquentes de la Gardette, parallèles à la Saoura, se compose de tronçons successifs emboîtés, se prolongeant chacun en aval par une terrasse ancienne de type pluvial. Tous les gradins ont dû reculer chacun pour son compte, suivant le schéma proposé par Tricart ([5]). Il sera intéressant de les synchroniser avec

([1]) *Bull. Geol. Soc. Am.*, 8, 1897, p. 87-112.

([2]) A. Cailleux, *C. R. somm. Soc. Géol. Fr.*, p. 323-324, 15 décembre 1947.

([3]) J. Dresch, *Thèse*, Lettres, Paris, 1939, *Cf.* p. 627-637.

([4]) A. Cailleux, *Comptes rendus*, 224, 1947, p. 138-140 et *Annales de Géographie*, 57, 1948, p. 21-39.

([5]) *Bull. Soc. Géol. Fr.*, 5e série, 17, 1947, p. 559-575. *Cf. fig.* 5.

les niveaux pluviaux quaternaires définis en Afrique orientale.

A des époques plus anciennes (Crétacé, Pliocène), l'édification des épandages détritiques, conglomérats et grès, qui contribuent à former la masse de certaines hammadas (Nord de Béchar) paraît explicable par les mêmes processus de l'écoulement liquide en nappe. Quant à leur érosion ultérieure en tables étagées, bien visible par exemple au Nord de Béchar, elle serait à l'écoulement en nappe ce que l'érosion régressive en gradins de Tricart est à l'écoulement linéaire. On rejoint ainsi, en essayant d'en préciser le mécanisme physique élémentaire, l'hypothèse de la *pédiplanation*, émise par Kirk Bryan et appliquée par Dixey (6) et King (7) aux dispositifs tout semblables de l'Afrique du Sud.

OCÉANOGRAPHIE MÉTÉOROLOGIQUE. — *L'influence de la périodicité des transgressions atlantiques sur la climatologie de l'Europe Septentrionale.* Note de M. **Ed. Le Danois**, présentée par M. Emmanuel de Margerie.

En 1923, en étudiant les transgressions océaniques, nous avons pu définir que ces phénomènes obéissaient au rythme périodique de la révolution des nœuds de l'orbite lunaire, à savoir :

1 an, — 4 années, 6, — 9 années, 3, — 18 années, 6.

De plus, le plus puissant effet des périodes lunaires se produit par la combinaison des époques de la déclinaison avec les syzygies de la Lune en périgée et en apogée, au temps du périhélium de la Terre. Cette coïncidence se situe environ tous les 111 ans. Le cycle de 111 années, 6 comprend six périodes de 18 années, 6 et se manifeste par des transgressions très fortes, s'étendant sur une durée assez longue. La dernière marée séculaire a pris place en 1883.

La nature même du rythme périodique comportant des fractions d'année, il en résulte que les maxima d'amplitude des transgressions ne se situent pas en un lieu donné dans la même saison. Il convient donc de préciser où et quand doit être fixé un maximum transgressif. Il est très difficile de définir dans la région tropicale le moment exact où se dessine l'ébauche d'une transgression; dans l'Atlantique, elle ne se précise guère qu'au large de la côte ibérique ou dans le Golfe de Gascogne; les variations d'amplitude deviennent par contre nettement perceptibles autour des Iles Britanniques et en Mer de Norvège. Enfin, c'est en Mer de Barentz que se place le terme ultime de la montée des eaux équatoriales vers le Nord; il semble donc préférable de définir les maxima au moment de l'arrivée des transgressions dans cette mer.

En tenant compte de cette méthode, on peut fixer comme suit les dates des plus récents maxima :

---

(6) *Geogr. Review*, 34, 1944, p. 457-465.

(7) *Proc. Geol. Soc. South Africa*, 50, p. 23-52, pl. I-II, Johannesburg, 1947.

Maximum séculaire	....	novembre 1883
»	novennal	février 1893
»	octodécimal	juillet 1902
»	novennal	novembre 1911
»	octodécimal	février 1921
»	novennal	juillet 1930
»	octodécimal	novembre 1939
»	novennal	février 1949

Nous avons pu suivre assez exactement le déplacement des eaux équatoriales vers le Nord pendant la transgression de 1949. Celle-ci a débuté en mars 1948 au large des côtes du Maroc où elle fut observée par M. Furnestin; elle passa en mai et juin au large de la côte ibérique et aux mois d'août et septembre se signala dans le Golfe de Gascogne par un apport de faune tropicale qui fut noté à Biarritz par M. Arné. Vers décembre, la transgression pénétrait en Mer du Nord accompagnée par les thons rouges; puis au début de l'année 1949, elle longeait la côte scandinave pour aboutir en Mer de Barentz vers février et mars. Ainsi la durée du mouvement des eaux atlantiques de l'Équateur à la région polaire peut être évaluée à une année environ.

Quand un maximum transgressif se produit en été, vers juillet, ses répercussions n'affectent pas sensiblement la climatologie habituelle; s'il se situe en novembre, son influence se traduit par ce qu'on appelle : une belle arrière-saison. Mais il n'en est pas de même quand il se place en février. En effet, on assiste alors à une complète *interversion des climats saisonniers*. La masse des eaux transgressives occupant la majeure partie des mers boréales, Mer du Nord, Mer de Norvège, Mer de Barentz, provoque un adoucissement exceptionnel de la température hivernale. Il se trouve en effet que *l'hiver astronomique correspond à un été océanique*.

C'est ce phénomène qui s'est produit en 1948-1949 : le vent du Nord atteignant l'Europe Septentrionale après s'être réchauffé sur les eaux transgressives et son soufle était tiède; la neige a fait défaut en Norvège et en Europe Centrale; la grande dérive glacée du courant du Labrador a été des plus faibles; il n'y a pas eu d'icebergs au large des Bancs de Terre-Neuve et les lacs canadiens n'ont pas gelé. Ces anomalies climatiques reproduisent exactement celles que nous avions pu observer en 1921 et celles qui avaient marqué l'année 1893. On peut en déduire que le groupement de 3 périodes de 9 années, 3 (ou de 9 années et 4 mois) permet d'établir *un cycle de 28 années* déterminant des conditions météorologiques spéciales, par suite de la position d'un maximum transgressif dans les hautes latitudes en plein hiver.

MICROPALÉONTOLOGIE. — Nothyocha *nov. gen.*, *Silicoflagellidé d'un type nouveau et aberrant, d'allure radiolarienne.* Note de M. **Georges Deflandre**, présentée par M. Maurice Caullery.

Plusieurs Notes publiées ici ([1]) ont fait connaître les grandes lignes de l'évolution des Silicoflagellidés, synthétisées depuis dans un exposé d'ensemble ([2]). Les extraordinaires facultés de variation des formes actuelles, et plus encore des formes fossiles, paraissaient cependant circonscrites. Elles avaient fait l'objet d'un essai de classement logique, dégageant des tendances évolutives d'importance variable, qui se sont traduites, depuis le Crétacé supérieur, par la genèse de diverses lignées aujourd'hui éteintes. Quoique certaines de ces formes fossiles fussent parfois très éloignées du type initial, elles conservaient un indéniable air de famille, dû à la constance des structures superficielles du squelette tubulaire (reticulum, verrues, épines), dont un simple fragment restait essentiellement caractéristique et impossible à confondre avec tout élément provenant d'un autre groupe de Protistes siliceux.

Un nouveau type, découvert dans une diatomo-radiolarite miocène de Grotte (Sicile), se présente sous un aspect si aberrant qu'il s'éloigne considérablement de toutes les formes connues, *et se place en dehors de toutes les possibilités morphologiques que pouvaient laisser prévoir les tendances évolutives discriminées jusqu'alors.*

Nothyocha n. g. ([3]) (*fig.* 1-2) possède exactement l'architecture de *Dictyocha* (*fig.* 4) et son squelette est également creux, quoique moins visiblement ([4]). *Ses cornes radiales portent trois côtes longitudinales saillantes*, munies de quelques dents en hameçon; leur coupe transversale est donc triangulaire. Une telle structure était jusque-là inconnue chez les Silicoflagellidés, alors qu'elle est fréquente dans d'autres groupes et en particulier chez certains Radiolaires, comme le montre l'exemple d'une espèce non décrite (*fig.* 3), prise dans le même gisement.

Cette nature hybride de *Nothyocha* est actuellement aussi inexplicable qu'inattendue. Précision architecturale et nature tubulée du squelette excluent l'hypothèse d'une forme convergente de Radiolaire, même compte tenu de la grande richesse morphologique de ce groupe. Silicoflagellidé non douteux,

---

([1]) *Comptes rendus*, **211**, 1940, p. 445 et 508; **212**, 1941, p. 100; **224**, 1947, p. 1574.

([2]) Les Silicoflagellidés, *Rapport, XIII*e *Congr. Intern. de Zool.*, Paris, 1948.

([3]) Contraction de νόθος, faux et *Dictyocha*.

([4]) Les canalicules sont soulignés par un remplissage gazeux partiel (*fig.* 2).

Nothyocha n'a point alors d'ascendants connus : le mécanisme de sa genèse à partir d'un *Dictyocha* du groupe de *D. speculum* reste entièrement obscur. Le nouveau genre a-t-il été la souche de quelque lignée présentement ignorée, ou bien n'est-il encore que le résultat d'une velléité sans lendemain, d'un échec analogue à ceux qui jalonnent déjà l'histoire des Silicoflagellidés depuis le Crétacé supérieur ? Questions auxquelles seules des acquisitions nouvelles

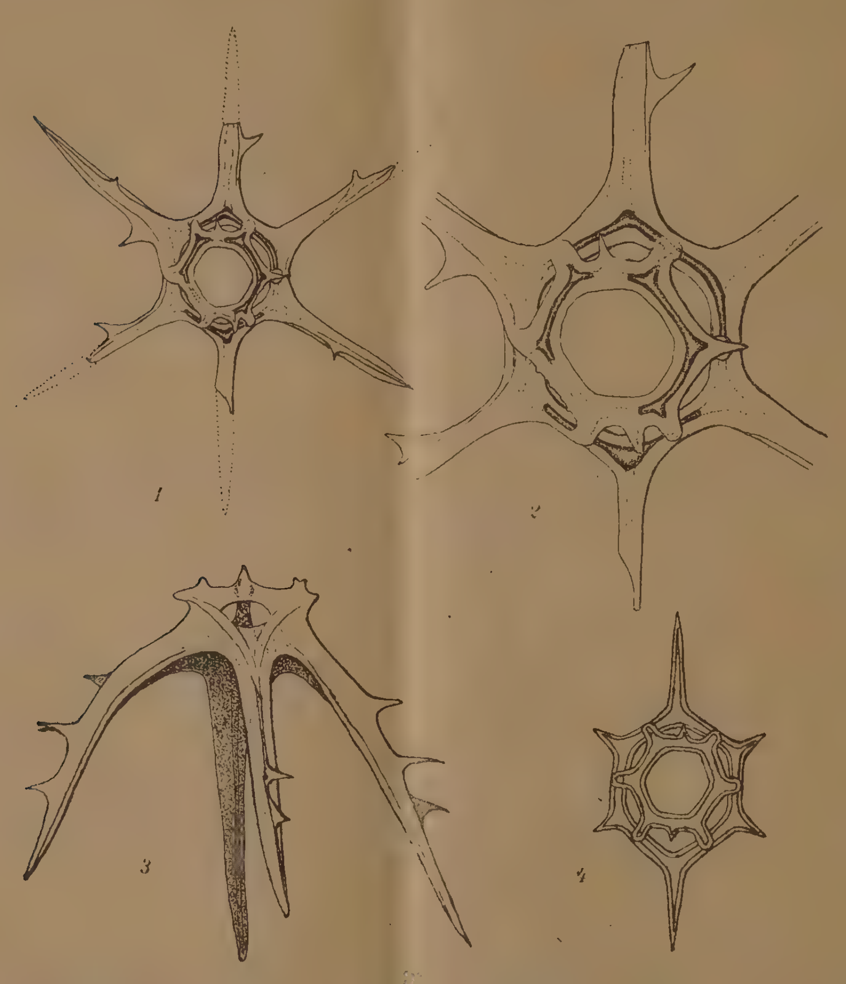


Fig. 1, 2. — *Nothyocha* n. g. *insolita* n. sp. Holotype, complété dans la figure 1 ; centre plus grossi dans la figure 2. — Fig. 3. Radiolaire stéphoïde non décrit. — Fig. 4. *Dictyocha* cf. *speculum* Ehr. Miocène de Grotte (Sicile). Grossissements : figures 1 et 4, × 763 ; figure 2, × 1456 ; figure 3, × 1225.

permettront sans doute de répondre. La simple existence de ce *Nothyocha insolita* ouvre toutefois des horizons nouveaux sur l'évolution des Silicoflagellidés.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *L'arsénite de sodium inhibiteur spécifique des amino-acides-réductases des bactéries anaérobies strictes.* Note de MM. **Bention Nisman** et **Guy Vinet**, présentée par M. Maurice Javillier.

A. La désamination couplée de l'alanine et de la glycine, qui s'effectue en présence des suspensions de *Cl. sporogenes* :

$$CH_3CH(NH_2)COOH + 2\,CH_2(NH_2)COOH \xrightarrow{+2H_2O} 3\,NH_3 + 3\,CH_3COOH + CO_2$$

au cours de laquelle l'alanine est oxydée et la glycine réduite, est inhibée par l'arsénite de sodium (1) ainsi que toutes les autres réactions du même type. Nous avons constaté qu'en anaérobiose, en présence de bleu de méthylène comme accepteur d'hydrogène, l'arsénite (M/1000) n'empêche pas la réduction du colorant ni la désamination consécutive du substrat donateur (alanine ou leucine) par les suspensions de *Cl. sporogenes*. Par contre la réoxydation de la leucophénosafranine par les suspensions de la même bactérie en présence de glycine ou de proline, est totalement supprimée par l'arsénite M/1000. Il apparaît donc que l'arsénite inhibe l'enzyme qui réduit l'acide aminé *accepteur* d'hydrogène.

B. On sait qu'en aérobiose (2), (3), (4) les suspensions de *Cl. sporogenes* oxydent les acides aminés donateurs d'hydrogène. Pour l'alanine, la valine, la leucine, l'isoleucine et la norleucine le rapport O_2 absorbé/NH_3 dégagé est voisin de 1. Comme nous l'avons montré antérieurement (2), (3) il ne se forme pas de H_2O_2 au cours de la réaction. Nous avions admis alors qu'il y avait départ de quatre atomes d'hydrogène par molécule d'acide aminé oxydé, dont deux venant de la déshydrogénation de l'acide aminé et deux de la décarboxylation oxydative de l'acide α-cétonique correspondant, l'ensemble de l'hydrogène étant accepté par O_2.

Les expériences résumées par le Tableau montrent qu'en présence de couples d'acides aminés accepteurs et donateurs, la consommation d'O_2 est plus faible qu'en présence du donateur seul. L'excès d'oxygène absorbé dans le second cas (donateur seul) correspond sensiblement à l'accepteur réduit dans le premier cas. Les systèmes : alanine + glycine, alanine + proline consomment moins d'O_2 que l'alanine seule. La quantité de NH_3 dégagé en présence d'alanine + proline est la même qu'à partir de l'alanine seule, car la proline est réduite, mais non désaminée. Cependant que dans le système

(1) L. H. Stickland, *Bioch. J.*, 28, 1934, p. 1746; *ibid.*, 29, 1935, p. 288 et p. 889.

(2) B. Nisman et G. Vinet, *Ann. Inst. Past.* (sous presse).

(3) B. Nisman et G. Vinet, *Ann. Inst. Past.* (sous presse).

(4) A. J. Rosenberg et B. Nisman, *Bioch. et Biophys. Acta*, 3, 1949, p. 348.

(alanine + glycine) on trouve l'ammoniaque correspondant à la désamination intégrale des deux substrats. La présence d'arsénite de sodium (M/1 000) dans un de ces systèmes entraîne le rétablissement de la consommation d'O_2 à la valeur observée avec le donateur seul, et la quantité de NH_3 formé montre que seul ce dernier a été métabolisé. Ces expériences indiquent sans équivoque que, d'une part, les acides aminés accepteurs entrent en compétition avec l'oxygène pour l'hydrogène dégagé à partir du substrat donateur; que, d'autre part, l'addition d'arsénite à un de ces systèmes entraîne l'inhibition des enzymes réduisant les accepteurs physiologiques, de sorte que l'hydrogène ne peut plus être accepté que par O_2. L'arsénite présente donc la même action inhibitrice en aérobiose qu'en anaérobiose.

C. L'hydrogénase présente dans les suspensions de *Cl. sporogenes* ([5]) permet la réduction des acides aminés accepteurs par l'hydrogène moléculaire. Des expériences, effectuées en atmosphère d'hydrogène, montrent qu'en présence d'arsénite M/225, il n'y a pas d'absorption d'hydrogène, donc pas de réduction des amino-acides accepteurs. L'ensemble de nos expériences ([3]) permet d'interpréter la désamination couplée comme étant effectuée par trois enzymes : 1° une *amino-acide déshydrogénase* du type *l*-amino-acide-oxydasique; 2° une *déshydrogénase des acides α-cétoniques*; 3° une *amino-acide-réductase*. Ce dernier enzyme est inhibé par l'arsénite dans toutes les conditions étudiées.

Compétition entre accepteurs physiologiques et O_2 *pour l'hydrogène des donateurs. Suppression de la compétition par l'arsénite de* Na.

Chaque cupule de Warburg contient le substrat dans du tampon boraté 0,04 M, pH 7,3 : 1^{ml} suspension bactérienne (N = 5^{mg},48). Volume total : 3^{ml}. Dans la partie centrale 0^{ml},2 de KOH à 10 % + papier filtre. Inhibiteur à la concentration finale M/1000. T° 37°. Phase gazeuse : air. Durée de l'expérience : 120 minutes NH_3, O_2 et RCOCOOH exprimés en micromoles.

Quantité substrat μ moles.	O_2 non corr.	O_2 corr.	NH_3 non corr.	NH_3 corr.	RCOCOOH.	Inhib. % cons. O_2.
50 alanine	51,5	46,5	57,9	47,9	1,3	–
50 alanine + 100 glycine	35	29	98	85	1,0	39
50 alanine + 100 proline	24,8	20	55	45	1,6	57
50 alanine + 100 proline + arsénite	40,4	35,4	50,3	40,3	1,2	10
50 alanine + arsénite	44	39	47	37	1,6	18
Témoin	5	–	10	0	0	–
100 proline	4,8	–	10	0	0	–
100 glycine	6,0	–	13	–	–	–

Les valeurs corrigées s'obtiennent par la déduction du témoin respectif.

([5]) J. C. Hoogerheide, et W. Kocholaty, *Bioch. J.*, 32, 1938, p. 949.

CHIMIE BIOLOGIQUE. — *Extraction du mycélium d'* Actinomyces griseus, *d'un antibiotique différent de la streptomycine et de la griséine.* Note (*) de M. **Pierre Goret**, Mme **Françoise Grumbach**, MM. **Fernand Boyer**, **Pierre Villemin** et **Charles Flachat** (1).

Dans des Notes antérieures nous avons montré qu'il était possible d'extraire par l'acide trichloroacétique en quantité assez considérable du voile d'*Actinomyces griseus*, un antibiotique (2), (3) qui nous a paru posséder les mêmes propriétés que la streptomycine (4). Poursuivant nos recherches nous avons été amenés à conclure à l'existence, sous certaines conditions et pour certaines souches, d'une substance différente de la streptomycine et de la griséine, présente dans le mycélium et les jus bruts de culture (5).

Nous rendons compte aujourd'hui de nouveaux essais qui nous ont permis d'extraire cette substance du mycélium et de confirmer nos premiers résultats.

Nous avons pratiqué sur les myceliums une extraction alcaline suivant le procédé mis en œuvre par Jacques Beumer (6) et qui a permis à cet auteur de démontrer l'existence dans la bactérie coliforme lysogène de Lisbonne, d'une substance antibiotique active vis-à-vis du bacille de Shiga (7).

Des voiles myceliens broyés sont mis en suspension dans l'eau physiologique à raison de 1^g pour 1^{cm^3} d'eau; le pH est amené au-dessus de pH 10 par addition de soude normale. La suspension est laissée 24 heures à la glacière, puis centrifugée. Le liquide surnageant recueilli est neutralisé. L'extraction alcaline a été faite soit d'emblée, soit après extraction acide suivie ou non d'une nouvelle extraction alcaline. Entre chaque extraction les corps microbiens sont lavés plusieurs fois (jusqu'à ce qu'on ne constate plus de trace d'antibiotique).

Nous avons procédé à des extractions acides et alcalines sur des myceliums de diverses souches d'*Actinomyces griseus*.

Les titrages ont été effectués simultanément par la méthode des dilutions

---

(*) Séance du 8 octobre 1949.

(1) Document retiré du pli cacheté n° 12.506 déposé le 3 janvier 1949, ouvert à la demande des auteurs, le 8 août 1949.

(2) *Comptes rendus*, 225, 1947, p. 962.

(3) *Ibid.*, 226, 1948, p. 2011.

(4) *Ibid.*, 226, 1948, p. 2096.

(5) *Ibid.*, 228, 1949, p. 212.

(6) *Revue Belge Path. et Med. Exp.*, 18, 1948, p. 244.

(7) *C. R. Soc. de Biol.*, 142, 1948, p. 847

Unités streptomycine par centimètre cube d'extrait de mycélium.

Souches.	Mode d'extraction.	« Cup plates method ». — *Subtilis* (Waksman).	Méthode des dilutions. *E. Coli* (Monod).	*Klebsiella pneumoniæ* (Dumas).	*Staphylococcus aureus* (Oxford). N. F. (*).	*Staphylococcus aureus* (Oxford). F (**).	*Streptococcus hem.* (Dig. 7). N. F.	*Streptococcus hem.* (Dig. 7). F.	*Diplococcus pneumoniæ* (Neufeld). N. F.	*Diplococcus pneumoniæ* (Neufeld). F.	*Staphylo. aureus* (Oxf.). Accoutumée à la streptomycine (10 000 U/cm³)
75 A	Extraction trichloroacétique .	800	–	500	625	625	–	–	–	–	–
	» alcaline..........	350	100	120	125	125	330	–	500	–	0
	» alcaline après extr. trichloroacétique.........	30	–	60	125	–	–	–	–	–	0
48 EA I.	Extraction trichloroacétique .	1000	330	700	500	500	600	–	500	–	0
	» alcaline après extr. trichloroacétique.........	50	0	60	5000	–	6000	–	5000	–	5000
48 EA II.	Extraction alcaline..........	250	0	200	2000	–	4150	–	3150	–	2500
	» alcaline après extr. alcaline..................	80	–	20	80	–	50	–	250	–	<180
	Extraction trichloroacétique après les deux extractions alcalines précédentes......	150	–	100	250	–	–	–	–	–	–
48 EA	Extraction alcaline..........	200	–	100	200	–	300	–	750	–	300
	» alcaline après extr. trichloroacétique.........	50	–	<20	1000	–	1000	–	2000	–	1500
48 EA	Extraction alcaline après extr. trichloroacétique.........	120	<10	60	2500	50	3300	<10	2500	25	–

(*) N. F., non filtré. — (**) F, filtré sur bougie L 3.

et par la *cup plates method* sur les extraits neutralisés, non filtrés et filtrés sur bougie L3, vis-à-vis de divers germes tests, gram + et gram —.

Nous nous bornerons à rendre compte ici de quelques essais particulièrement probants qui sont résumés dans le tableau suivant. De l'examen de ce tableau il ressort :

1° Que l'extraction alcaline libère à partir du mycélium d'*Actinomyces griseus* avant et après extraction trichloroacétique une substance antibiotique spécialement active sur les bactéries gram positives, inactive sur le colibacille et très peu active sur *Klebsiella pneumoniæ*. (Tous les chiffres obtenus représentent des unités streptomycine.)

2° Qu'on obtient un taux plus élevé de cet antibiotique lorsque l'extraction alcaline est précédée d'une extraction trichloroacétique.

3° Que cette substance paraît également active sur *Staphylococcus aureus* accoutumé à la streptomycine.

4° Que cette substance n'est pas dosable par la *cup plates method* mais par la méthode des dilutions. L'antibiotique ne diffuse que très peu dans la gélose, en raison vraisemblablement de la grosseur de sa molécule.

5° Qu'elle est retenue par la bougie L3 (en raison de la grosseur de sa molécule également).

6° Que nous ne l'avons rencontrée jusqu'à présent que dans certaines souches d'*Actinomyces griseus* (présence dans la souche 48 E; absence dans la souche 75 A).

D'après nos recherches antérieures, il semble vraisemblable qu'une fraction de cette substance puisse être entraînée aussi bien par l'extraction acide que par l'extraction alcaline. Cependant, il semble bien que l'extraction acide prépare en quelque sorte l'extraction alcaline, en précipitant peut-être la substance active, différente de l'antibiotique contenu dans l'extrait trichloroacétique.

MICROBIOLOGIE. — *Production discontinue de bactériophages par une souche lysogène de* Bacillus megatherium. Note (*) de M. **André Lwoff** et Mlle **Antoinette Gutmann**, présentée par M. Jacques Tréfouël.

Nous avons posé le problème du mode de libération des bactériophages par les bactéries lysogènes et montré qu'il pouvait y avoir multiplication bacté-

(*) Séance du 26 septembre 1949.

rienne d'une part, lyse bactérienne d'autre part, sans apparition de bactériophages (¹). D'autres expériences effectuées suivant la même technique et avec la même souche de bactéries ont apporté des résultats nouveaux.

A. Un diplobacille lavé est ensemencé en eau peptonée. Après chacune des bipartitions l'un des segments fils est éliminé de la microgoutte, 22 bactéries dans une expérience, 42 dans une autre, sont ainsi évacuées. La totalité de la goutte où se sont produites les divisions est prélevée : pas de bactériophages.

B. On ensemence des gouttes d'eau peptonée de 150 à 200$^{\mu}$ de diamètre avec des bactéries lavées. Lorsque le nombre de bactéries atteint respectivement 24, 47 et 54, la totalité du liquide est prélevée : pas de bactériophages, non plus que dans les prélèvements effectués entre temps.

C. Trois diplobacilles lavés sont transférés dans des gouttes d'eau peptonée de 72 à 100$^{\mu}$ de diamètre. Dans ces conditions, la multiplication s'arrête spontanément lorsque le nombre des bactéries atteint respectivement 8, 12 et 16. Aucune lyse ne s'est produite. La totalité du liquide est prélevée : pas de bactériophages.

D. Un filament de 7 bactéries est lavé et ensemencé en milieu S (¹). Après 120 minutes, il y a 82 bactéries : pas de bactériophages.

E. Un segment de 3 bactéries est lavé et ensemencé en milieu S. Après 123 minutes il y a 45 bactéries restées unies en un filament unique. Aucune lyse n'a été observée et nous savons que la lyse d'une bactérie, même terminale, ne saurait passer inaperçue (¹). Au départ, pas de bactériophages ; à 123 minutes on prélève $28 \times 10^6 \mu^3$ de milieu correspondant environ à 90 % de la goutte : 480 bactériophages.

F. Dans les deux expériences dont les résultats sont donnés sur le tableau ci-contre, on notera : *a*. l'absence de bactériophages après la lyse de une ou quatre bactéries ; *b*. l'apparition brusque, alors qu'une dizaine de bactéries sont en jeu, d'un millier de bactériophages suivie d'une diminution rapide : *c*. que la libération de bactériophages a été précédée d'une période de multiplication bactérienne très lente ; *d*. enfin rappelons que nous avons observé souvent des lyses bactériennes sans libération de bactériophages.

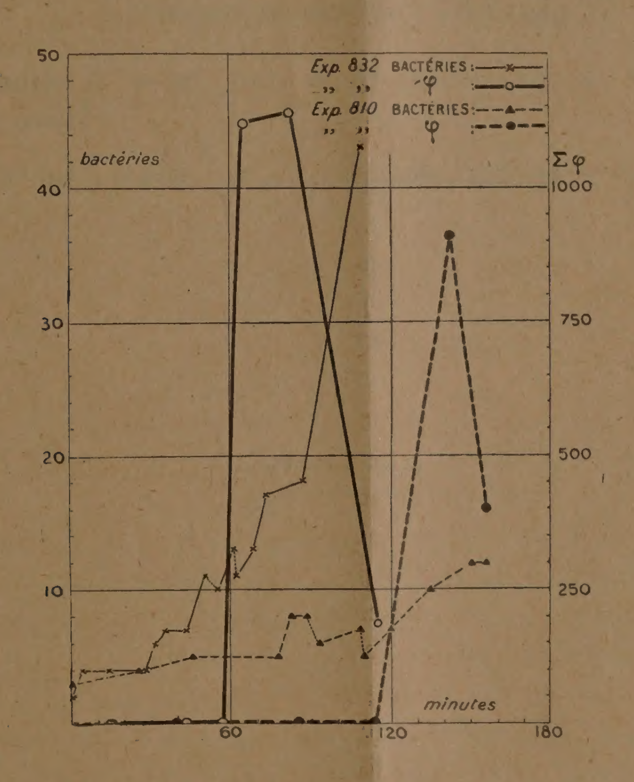
Il résulte de l'ensemble de nos expériences : 1° qu'il peut y avoir multiplication bactérienne sans libération de bactériophages ; 2° que la lyse spontanée tout comme la lyse lysozymique ne libère pas, ou en tout cas pas toujours, de bactériophages ; 3° que la libération de bactériophages en l'absence de toute lyse bactérienne a été observée une fois ; 4° que la libération massive des bactériophages est discontinue dans les conditions décrites ; 5° qu'un millier de

---

(¹) *Comptes rendus*, 1949 (à l'impression).

bactériophages peuvent être libérés rapidement par une dizaine de bactéries dont toutes ne participent peut-être pas au phénomène ; 6° que cette libération est parfois consécutive à une période de multiplication microbienne lente qui pourrait être d'ailleurs l'effet même du développement des bactériophages. Les lyses qui se produisent parfois au cours de cette période traduisent en tous cas manifestement une perturbation de l'équilibre enzymatique normal.

Le fait que les bactéries lysogènes adsorbent le bactériophage qu'elles libèrent conduit nécessairement à postuler l'existence de deux états bactériens, compatibles, l'un avec l'adsorption, l'autre avec la libération. Nos observations permettent d'exclure l'hypothèse selon laquelle la libération correspondrait régulièrement à la division bactérienne normale. L'ensemble des données expérimentales rend peu vraisemblable l'intervention d'une mutation, quoiqu'on ne puisse exclure complètement cette possibilité.



L'hypothèse d'E. et E. Wollman d'une « phase intracellulaire de la fonction lysogénique » différente de la phase extracellulaire, est corroborée par les données classiques concernant la disparition des bactériophages aussitôt après leur fixation sur les bactéries. Toutefois, le défaut de la mise en évidence de corpuscules internes pourrait être dû à une adsorption, et leur libération à une

destruction de la substance adsorbante; seul, un examen de lysats au microscope électronique permettra d'éliminer cette éventualité.

Mais les expériences de S. Luria ont révélé chez les bactériophages l'existence d' « unités » capables de se recombiner. On est donc en droit de se demander si la « phase intracellulaire » ne correspondrait pas chez les bactéries lysogènes à un état dissocié. La production et la libération subséquente des bactériophages serait alors le résultat d'une « synthèse » des corpuscules, c'est-à-dire de la recombinaison de deux ou plusieurs de leurs éléments constitutifs. Cette recombinaison, en raison de son allure discontinue, doit être liée à un état particulier, essentiellement transitoire, des bactéries, état qui pourrait être lui-même induit par certaines propriétés du milieu qu'il conviendra de définir.

La séance est levée à 15h45m.

R. C.

ERRATA.

(*Comptes rendus* du 28 mars 1949.)

Note présentée le 14 mars 1949, de M. *André Chauvin*, Structures logiques :

Page 1086, 37e ligne, *au lieu de* soit *vraie*, *lire* n'est pas *fausse*.
» » 40 et 41e lignes, *supprimer* et réciproquement.

(*Comptes rendus* du 4 avril 1949.)

Note présentée le même jour, de M. *André Chauvin*, Généralisation du théoréme de Gödel :

Page 1179, 31e ligne, et page 1180, 1re et 2e lignes, *supprimer* et réciproquement.

BULLETIN BIBLIOGRAPHIQUE.

Ouvrages reçus pendant les séances de septembre 1949.

Comptes rendus des séances de la neuvième Conférence générale des Poids et Mesures réunie à Paris en 1948, sous la présidence de M. Henri Villat. Paris, Librairie Gauthier-Villars, 1949; 1 fasc. 32cm.

Les récents progrès du système métrique 1948. *Rapport présenté à la neuvième Conférence générale des Poids et Mesures réunie à Paris en octobre* 1948, par Albert Pérard. Paris, Librairie Gauthier-Villars, 1949; 1 fasc. 32cm.

Tables azéotropiques. T. I. *Azéotropes binaires orthobares.* Deuxième édition, par Maurice Lecat. Uccle-Bruxelles, chez l'Auteur, 1949; 1 vol. 25cm,5.

A Survey of the theory of the boundedness, stability, and asymptotic behavior of solutions of linear and non-linear differential and difference equations, by Richard Bellman. Washington, Office of naval research, 1949; 1 vol. polycopié 26cm,5.

Institut des parcs nationaux du Congo belge. Exploration du parc national Albert. Mission H. Damas (1935-1936). Fasc. 8. *Süsswasser-Diatomeen*, von Friedrich Hustedt. Bruxelles, 1949; 1 vol. 28cm.